



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

Facultat de Matemàtiques i Informàtica

GRAU DE MATEMÀTIQUES

Treball final de grau

---

Ampliació d'una aplicació de  
simulació d'orbitals de l'àtom  
d'hidrogen amb noves  
visualitzacions

---

Autor: Ramon Mir Mora

Director: Dr. Antoni Benseny Ardiaca  
Realitzat a: Departament de Matemàtiques  
i Informàtica

Barcelona, 19 de gener de 2018

## Abstract

We give a graphical representation of the quantum orbits of the hydrogen atom both for the quantum states with cylindrical symmetry described in [7] as for the quantum real states. First, we do an analytical discussion of the hydrogen atom quantum states and afterwards we use the acquired knowledge to represent them in 3D in both cases. We describe the software created to allow a user to graphically represent any orbital at will.

## Resum

Es dona una representació gràfica dels orbitals de l'àtom d'hidrogen tant per als estats quàntics que presenten simetria cilíndrica com per als estats quàntics reals. En primera instància, es realitza un tractament analític de les funcions d'ona que descriuen aquests estats quàntics i, posteriorment, s'aprofita aquest coneixement per a representar els orbitals a l'espai. Descriuim el programa de software previ, revisat i modificat, per a la representació dels orbitals quàntics reals.

## Agraïments

Vull agrair a totes les persones que han fet possible la realització d'aquest treball, en particular, al Dr. Benseny per la seva implicació constant en el treball i la seva actitud sempre positiva amb la qual es fa més fàcil treballar.

Lògicament, no hem vull oblidar de la meva família sense la qual no estaria en la disposició d'acabar la doble titulació. Aquest treball també és vostre.

# Índex

<b>1</b>	<b>Introducció</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>L'àtom d'hidrogen</b>	<b>3</b>
2.1	Solució de la part radial . . . . .	4
2.2	Solució de la part angular . . . . .	6
2.3	Polinomis associats de Legendre . . . . .	7
2.4	Polinomis associats de Laguerre . . . . .	8
2.5	Els orbitals de l'àtom d'hidrogen . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Orbitals</b>	<b>11</b>
3.1	Cons nodals . . . . .	11
3.2	Cons modals . . . . .	12
3.3	Esferes nodals . . . . .	14
3.4	Esferes modals . . . . .	15
3.5	Nomenclatura estàndard . . . . .	16
3.6	Orbitals ns . . . . .	17
3.7	Representació gràfica . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Interfície i visualitzacions del programa</b>	<b>20</b>
4.1	Interfície . . . . .	20
4.2	Visualitzacions . . . . .	21
4.3	OpenGL . . . . .	25
4.4	Fast Light Toolkit . . . . .	25
<b>5</b>	<b>Eines de càlcul</b>	<b>26</b>
5.1	Mètode de Davidenko . . . . .	26
5.2	Mètode de Runge-Kutta-Fehlberg . . . . .	26
<b>6</b>	<b>Estats pròpis reals</b>	<b>29</b>
6.1	La funció W de Lambert . . . . .	29
6.2	Adaptar el programa previ de C++ . . . . .	33
6.3	Noves Visualitzacions . . . . .	35
<b>7</b>	<b>Conclusions</b>	<b>38</b>

# 1 Introducció

Format per un protó en el nucli i un electró orbitant al seu voltant, l'àtom d'hidrogen és l'àtom més senzill i abundant de l'Univers i el seu estudi és bàsic i fonamental en el desenvolupament teòric de diverses branques de la Física.

La seva importància però no es restringeix a la Física, és un element clau tant a la Química com a la Biologia. En particular, permet entendre estructures biològiques com l'ADN que fan possible la vida tal i com la coneixem avui en dia.

Una vegada descoberta l'existència dels electrons un dels temes més interessants ha estat el d'intentar determinar quines són les òrbites que segueixen els electrons al voltant del nucli. Propostes inicials com les òrbites circulars de Bohr, simples i a priori força raonables, són ràpidament contrarestades amb arguments sòlids d'electromagnetisme.

No va ser fins l'arribada de la Física Quàntica i l'equació d'ona de Schrödinger que les òrbites no es van substituir pel concepte d'orbital, regió de l'espai en la qual es mou l'electró, amb una determinada probabilitat de trobar-lo en cada punt de la mateixa, de tal manera que no podem determinar unívocament la posició de l'electró per a un cert instant de temps (Principi d'Incertesa de Heisenberg). Aquest fet és impossible dins el marc de la Física Clàssica.

La representació gràfica dels orbitals atòmics, en particular de l'àtom d'hidrogen, presenta un problema interessant que val la pena tractar amb detall tant des del punt de vista teòric com pràctic.

## El projecte

Es busca representar gràficament els orbitals de l'àtom d'hidrogen més usats a la literatura representats per funcions d'ona reals. Per tal d'assolir aquest propòsit es revisa, es repasa i es modifica, el treball i el programa previ [7]. S'afegeixen noves visualitzacions i posteriorment s'utilitzen aquests coneixements per abordar la representació dels orbitals reals i generalitzar-la amb un programa de software.

## Estructura de la Memòria

La memòria està dividida en 6 parts.

- En el marc de la Física Quàntica, es plantegen els conceptes necessaris i es realitza el desenvolupament analític que porta als estats pròpis de l'àtom d'hidrogen  $\psi$  a partir dels quals es defineix una funció de densitat  $d$ .
- S'estudien els màxims relatius i els zeros de la funció de densitat  $d$  que ens permet abordar la representació gràfica dels orbitals amb simetria cilíndrica  $\psi_{nlm}$ .

- Es presenta la interfície del programa i les visualitzacions que es poden aconseguir amb aquest software a mode de manual per a l'usuari. Es comenta breument les eines gràfiques utilitzades per a les visualitzacions mostrades.
- Es fa un repàs als mètodes de càlcul utilitzats en el programa.
- Es fa un tractament analític dels estats pròpis reals de l'àtom d'hidrogen  $\psi_{nlm\pm}$ , que ja no presenten simetria cilíndrica, en general, i es representen gràficament amb el Mathematica i amb el programa de software previ modificat.
- Finalment, presentem les nostres conclusions.

## 2 L'àtom d'hidrogen

Siguin els postulats de la Mecànica Quàntica següents:

**Postulat I** La màxima informació possible d'un sistema físic és el seu estat quàntic, que es representa amb una funció d'ona normalitzada  $\Psi(x, t)$  i de fase arbitrària  $\Psi(x, t) \simeq e^{i\gamma} \Psi(x, t), \forall \gamma$  en un espai de Hilbert separable.

**Postulat V** L'evolució temporal d'un estat quàntic ve donat per l'equació de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = H \Psi(x, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, t) \right] \Psi(x, t) . \quad (2.1)$$

**Proposició 2.1.** *Un espai de Hilbert és separable si, i només si, admet una base ortonormal numerable.*

**Observació 2.2.** L'espai de Hilbert al qual fa referència el primer postulat es correspon a l'espai  $L^2(a, b)$ , és a dir a l'espai de les funcions de quadrat integrable  $\int_a^b |f(x)|^2 dx < \infty$ , dotat del producte interior  $\langle f(x) | g(x) \rangle = \int_a^b f^*(x) g(x) dx$ .

**Notació 1.**  $f^*$  denota el complex conjugat de  $f$ , i  $|f|$  denota la seva norma.

**Observació 2.3.** En general, un espai de Hilbert és un espai complet dotat de producte interior. Un espai  $H$  és complet si, per a tota successió de Cauchy de funcions de l'espai  $H$ , aquesta convergeix en una funció també de  $H$ .

**Definició 2.4.** *Tenint en compte les observacions anteriors:*

*Es diu que un estat està normalitzat si satisfà que el producte interior amb si mateix és la unitat.*

*Es diu que dos estats són ortogonals si el seu producte interior és nul.*

*Es diu que un conjunt d'estats és ortonormal si tots els estats estan normalitzats i són ortogonals dos a dos.*

**Definició 2.5.** *Un operador  $O$  és una aplicació lineal  $O : \mathbb{C}^n \rightarrow \mathbb{C}^n$ . Direm que una funció  $\psi$  és una funció pròpia d'un operador  $O$  amb valor propi  $\sigma$  si  $O\psi = \sigma\psi$ .*

Si una funció d'ona  $\Psi(x, t)$  representa un estat d'energia  $E$ , aleshores la funció d'ona és pròpia del hamiltonià  $H$  amb valor propi  $E$ .

L'equació que en resulta és justament la de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = H \Psi(x, t) = E \Psi(x, t) . \quad (2.2)$$

Per a l'àtom d'hidrogen es busquen quines funcions d'ona, quins estats quàntics, satisfan els electrons. Aquestes funcions d'ona es coneixen com els orbitals.

El potencial dominant  $V$  per a la interacció protó-electró és el coulombià  $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ . Ignorem la contribució d'atracció gravitacional doncs és diversos ordres de magnitud inferior a l'atracció coulombiana en aquest cas.

Donat que el potencial és central (i.e. depèn només de la distància a l'origen, on es troba el nucli), l'equació (2.2) implica que  $\Psi(r, \theta, \phi, t) = \psi(r, \theta, \phi)e^{-iEt/\hbar}$ . On  $\psi$  satisfà:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) . \quad (2.3)$$

En coordenades esfèriques, la laplaciana ( $\nabla^2$ ) pren la forma:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) . \quad (2.4)$$

Realitzem l'ansatz  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)A(\theta, \phi)$ .

Imposem que  $A(\theta, \phi)$  sigui una funció pròpia de  $L^2$  amb valor propi  $l(l+1)\hbar^2$ , ( $l \geq 0$ ) i de  $L_z$  amb valor propi  $m$ .

$$L^2 A(\theta, \phi) = -\frac{\hbar^2}{\sin \theta} \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] A(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 A(\theta, \phi) . \quad (2.5)$$

$$L_z A(\theta, \phi) = m A(\theta, \phi) . \quad (2.6)$$

Per a major precisió, s'utilitza la massa reduïda  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \simeq m_e$ .

Per tant, l'equació de Schrödinger independent del temps (2.3) en coordenades esfèriques és

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right) + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = \\ & = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] R(r)A(\theta, \phi) + \frac{L^2}{2\mu r^2} R(r)A(\theta, \phi) + V(r)\psi(r, \theta, \phi) = \\ & = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] R(r)A(\theta, \phi) + \left( \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right) \phi(r, \theta, \phi) = \\ & = E\psi(r, \theta, \phi) . \end{aligned} \quad (2.7)$$

Definint un potencial efectiu  $V_{ef} = \left( \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right)$  podem reescriure l'equació anterior de manera que:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V_{ef} \right] R(r) = ER(r) . \quad (2.8)$$

## 2.1 Solució de la part radial

Es procedeix a solucionar l'equació diferencial (2.8).



Fent el canvi de variable  $R(r) = \frac{u(r)}{r}$ , s'obté

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V_{ef} \right] u(r) = E u(r) . \quad (2.9)$$

Sigui

$$\kappa = \frac{\sqrt{-2\mu E}}{\hbar} , \quad \tau = \kappa r , \quad \tau_0 = \frac{\mu e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa} . \quad (2.10)$$

**Observació 2.6.** Com que l'energia  $E$  d'un estat lligat és negativa  $\kappa, \tau, \tau_0 \in \mathbb{R}$  i, per a un valor donat d'energia  $E$ ,  $\tau \sim r$  .

Aleshores,

$$\frac{d^2 u}{d\tau^2}(\tau) = \left[ 1 - \frac{\tau_0}{\tau} + \frac{l(l+1)}{\tau^2} \right] u(\tau) . \quad (2.11)$$

Tenim que,

- Quan  $\tau \rightarrow 0$  aleshores  $u(\tau) \sim C_0 \tau^{l+1}$  .
- Quan  $\tau \rightarrow \infty$  aleshores  $u(\tau) \sim C_\infty e^{-\tau}$  .

En vista del comportament de la funció  $u(\tau)$  en els límits anteriors, considerem

$$u(\tau) = \tau^{l+1} e^{-\tau} v(\tau) . \quad (2.12)$$

L'equació (2.9) pren la forma

$$\tau \frac{d^2 v}{d\tau^2} + 2(l+1-\tau) \frac{dv}{d\tau} + [\tau_0 - 2(l+1)]v = 0 . \quad (2.13)$$

Suposant  $v(\tau) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \tau^j$  aleshores s'ha de complir

- $c_{j+1} = \left[ \frac{2(j+l+1) - \tau_0}{(j+1)(j+2l+2)} \right] c_j$  .
- $\exists j = j_{max}$  tal que  $c_{j_{max}} \neq 0$  i  $c_{j_{max}+1} = 0$  .

Definint  $n = j_{max} + l + 1 = \tau_0/2 \in \mathbb{N}$ , per (2.10) obtenim la discretització de les energies possibles per al sistema,

$$E_n = -\frac{m}{2\hbar^2 n^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 . \quad (2.14)$$

La solució de (2.13) resulta  $v(\tau) = N_{nl} L_{n-l-1}^{2l+1}(2\tau)$  , on  $L_{\alpha-\beta}^\beta$  és el polinomi associat de Laguerre definit a partir del  $\alpha$ -èsim polinomi de Laguerre  $L_\alpha(x)$  .

$$L_{\alpha-\beta}^\beta = (-1)^\beta \left( \frac{d}{dx} \right)^\beta L_\alpha(x) ; \quad L_\alpha(x) = e^x \left( \frac{d}{dx} \right)^\alpha (e^{-x} x^\alpha) . \quad (2.15)$$

Desfent els canvis

$$R(r) = N_{nl} e^{-r/na} \left( \frac{2r}{na} \right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{na} \right) , \quad (2.16)$$

on  $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$  és el radi de Bohr.

Imposem que estigui normalitzada,

$$1 = \int_0^\infty R^* R dr \Rightarrow N_{nl} = \sqrt{\left( \frac{2}{na} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} . \quad (2.17)$$

Definim una nova variable  $\sigma = \frac{2r}{na}$  i, a partir d'ella, definim també  $\rho = \sigma \sin \theta$ ,  $\zeta = \sigma \cos \theta$ . Aquestes variables ens defineixen un pla diferent per a cada valor de l'angle  $\phi$ . Clarament, se satisfà  $\sigma^2 = \rho^2 + \zeta^2$ .

La part radial queda:

$$R(\sigma) = N_{nl} e^{-\sigma/2} \sigma^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\sigma) . \quad (2.18)$$

## 2.2 Solució de la part angular

Procedim a solucionar les equacions diferencials (2.5) i (2.6). Realitzem l'ansatz  $A(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ . Aleshores, tenim que l'equació (2.6) resulta

$$L_z \Phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \Phi = m\hbar \Phi \Rightarrow \Phi(\phi) = e^{im\phi} , \quad m \in \mathbb{Z} . \quad (2.19)$$

**Observació 2.7.** De fet,  $\Phi(\phi) = C_\phi e^{im\phi}$ . Prèviament hem obviat la constant  $C_\phi$  ja que sempre pot ser adherida dins  $\Theta(\theta)$ . Com  $\Phi(\phi)$  ha de ser igual a  $\Phi(\phi + 2\pi)$  tenim

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} = e^{im(\phi+2\pi)} = \Phi(\phi + 2\pi) \Leftrightarrow e^{2im\pi} = 1 \Leftrightarrow m \in \mathbb{Z} . \quad (2.20)$$

A més,

$$L_z^2 \leq L^2 \Rightarrow |m| \leq l(l+1) \overset{(*)}{\Rightarrow} |m| \leq l . \quad (2.21)$$

(\*) Altrament, per  $l = 0$ , tindríem  $m = l + 1 = 1$ , resultat que contradiu la desigualtat  $|m| \leq l(l+1)$ .

L'equació (2.5) queda

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Theta(\theta)\Phi(\phi) &= \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin \theta} \right] \Theta\Phi = \\ &= -l(l+1) \sin \theta \Theta(\theta)\Phi(\phi) . \end{aligned} \quad (2.22)$$

Per tant, s'ha de satisfer

$$\left[ \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin \theta} + l(l+1) \sin \theta \right] \Theta(\theta) = 0 . \quad (2.23)$$

Aplicant el canvi de variable  $x = \cos \theta$ ,  $P(x) = \Theta(\theta)$  a l'equació (2.23)

$$\left[ (1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] P(x) = 0 . \quad (2.24)$$

La solució d'aquesta equació és  $\Theta(\theta) = CP_{lm}(\cos \theta)$ , on  $P_{lm}$  és el polinomi associat de Legendre definit a partir del polinomi l-èsim de Legendre  $P_l$  (ben definit per a valors de  $l \in \mathbb{Z}, l \geq 0$ ).

$$P_{l,m}(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \left( \frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_l(x) ; \quad P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left( \frac{d}{dx} \right)^l (x^2-1)^l . \quad (2.25)$$

**Observació 2.8.**  $P_{l,m}(x) = P_{l,-m}(x)$  i  $P_{l,m}(x) = P_{l,m}^*(x)$ .

Finalment

$$A(\theta, \phi) = CP_{l,m} e^{im\phi} . \quad (2.26)$$

Imposant que estiguin normalitzades, es troben els anomenats harmònics esfèrics  $Y_l^m(\theta, \phi)$ .

$$1 = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi A^* A \sin \theta d\theta d\phi \Rightarrow C_{l,m} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} , m \geq 0 \quad (2.27)$$

$$\Rightarrow Y_l^m(\theta, \phi) = C_{l,m} P_{l,m}(\cos \theta) e^{im\phi} .$$

**Observació 2.9.** La constant  $C_{l,m} = (-1)^m C_{l,-m}$  si  $m \leq 0$ . Els polinomis de Legendre satisfan

$$[Y_l^m(\theta, \phi)]^* = C_{l,m} P_{l,m}^* e^{-im\phi} = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \phi) . \quad (2.28)$$

on s'ha utilitzat l'observació 2.8.

## 2.3 Polinomis associats de Legendre

Per al càlcul dels polinomis associats de Legendre  $P_{l,m}(\cos \theta)$  s'aprofitarà el fet que aquests polinomis satisfan les relacions de recurrència següents:

$$\begin{aligned} (I) &\rightarrow P_{m+1,m} = \cos \theta (2m+1) P_{m,m} , \\ (II) &\rightarrow P_{m+1,m+1} = -(2m+1) \sin \theta P_{m,m} , \\ (III) &\rightarrow P_{l+1,m} = \frac{1}{l-m+1} [(2l+1) \cos \theta P_{l,m} - (l+m) P_{l-1,m}] , \end{aligned} \quad (2.29)$$

on  $P_{0,0} = 1$ .

**Observació 2.10.** (III) està ben definida si  $l \geq m+1$  . Altrament ( $l = m$ ) utilitzem (I).

Utilitzant les variables definides anteriorment  $\sigma, \zeta, \rho$ , definim  $q_{l,m}(\rho, \zeta) := \sigma^l P_{l,m}(\cos \theta)$ . Les noves relacions són:

$$\begin{aligned} (I) &\rightarrow q_{m+1,m} = \zeta(2m+1)q_{m,m} , \\ (II) &\rightarrow q_{m+1,m+1} = -(2m+1)\rho q_{m,m} , \\ (III) &\rightarrow q_{l+1,m} = \frac{1}{l-m+1} [(2l+1)\zeta q_{l,m} - (l+m)\sigma^2 q_{l-1,m}] . \end{aligned} \quad (2.30)$$

Escrivim els polinomis  $q_{l,m}$  per a  $l \leq 4$  en una matriu per a veure'n la forma.

$$q_{l,m} = \begin{pmatrix} 1 & - & - & - & - \\ \zeta & -\rho & - & - & - \\ \frac{1}{2}(3\zeta^2 - \sigma^2) & -3\zeta\rho & 3\rho^2 & - & - \\ \frac{1}{2}\zeta(5\zeta^2 - 3\sigma^2) & -\frac{3}{2}\rho(5\zeta^2 - \sigma^2) & 15\zeta\rho^2 & -15\rho^3 & - \\ \frac{1}{8}(35\zeta^4 - 30\zeta^2\sigma^2 + 3\sigma^4) & \rho\zeta(35\zeta^2 - 3\sigma^2) & \frac{15}{2}\rho^2(7\zeta^2 - \sigma^2) & -105\zeta\rho^3 & 105\rho^4 \end{pmatrix}$$

**Observació 2.11.** Es pot veure, fixant-se en les columnes, que en tots el polinomis es troba el factor  $\rho^m$  . Si ara un es fixa en les diagonals, que mantenen un valor de  $l - m$  constant, apareix un factor comú  $\zeta$  quan aquesta resta és senar.

En conseqüència, definim el paràmetre  $b = (l - m) \bmod 2$ ,  $b \in \mathbb{Z}/2$  i definim els nous polinomis  $h_{l,m}(\rho, \zeta) := \frac{1}{\rho^m} \frac{1}{\zeta^b} q_{l,m}(\rho, \zeta)$ .

Les relacions de recurrència queden:

$$\begin{aligned} (I) &\rightarrow h_{m+1,m} = (2m+1)h_{m,m} , \\ (II) &\rightarrow h_{m+1,m+1} = -(2m+1)h_{m,m} , \\ (III) &\rightarrow h_{l+1,m} = \frac{1}{l-m+1} [(2l+1)\zeta^{2b}h_{l,m} - (l+m)\sigma^2 h_{l-1,m}] . \end{aligned} \quad (2.31)$$

**Observació 2.12.** Els polinomis  $h_{l,m}$  són polinomis homogenis de grau  $g = \lfloor \frac{l-m}{2} \rfloor$  en  $\rho^2, \zeta^2$ , on  $\lfloor f \rfloor$  denota la part entera de  $f$  .

Per tant, es poden reescriure de la següent forma:

$$h(\zeta^2, \rho^2) = \sum_{j=0}^g a_j \zeta^{2j} \rho^{2(g-j)} . \quad (2.32)$$

## 2.4 Polinomis associats de Laguerre

Novament per al càlcul recursiu dels polinomis associats de Laguerre en el programa és important conèixer quines relacions de recurrència satisfan.

Definim  $\alpha = 2l + 1$  ,  $\beta = n - l - 1$  .

Les relacions de recurrència són:

$$\begin{aligned} L_0^\alpha(\sigma) &= 1 , \\ L_1^\alpha(\sigma) &= 1 + \alpha - \sigma , \\ L_{\beta+1}^\alpha(\sigma) &= \frac{1}{\beta+1} [(2\beta+1+\alpha-\sigma)L_\beta^\alpha(\sigma) - (\beta+\alpha)L_{\beta-1}^\alpha(\sigma)] . \end{aligned} \quad (2.33)$$

De tal manera que donats els nombres quàntics  $n$  i  $l$  es poden trobar els polinomis de Laguerre corresponents.

## 2.5 Els orbitals de l'àtom d'hidrogen

Gràcies als apartats anteriors podem concloure que els orbitals es corresponen amb les funcions d'ona

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) = N_{nl}e^{\frac{-r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na}\right) C_{lm}P_{lm}(\cos \theta)e^{im\phi} \quad (2.34)$$

Aquestes funcions d'ona són ortonormals i són funcions pròpies simultàniament dels operadors  $H$ ,  $L^2$  i  $L_z$  que formen un conjunt complet d'observables compatibles.

**Definició 2.13.** *Un conjunt complet d'observables compatibles (CCOC) és un conjunt d'operadors  $\{A, B, C, \dots\}$  tals que*

- *Commuten entre ells,  $[A, B] = AB - BA = 0$  (i.e. són compatibles).*
- *Donat un valor propi  $(a, b, c, \dots)$  de cada operador  $(A, B, C, \dots)$  existeix un únic estat quàntic  $\psi_{abc\dots}$  tal que és propi dels operadors  $(A, B, C, \dots)$  amb valors propis  $(a, b, c, \dots)$  (i.e. és complet).*

*Llavors els estats quàntics  $\psi_{abc\dots}$  formen una base dels estats  $\psi$ .*

Per tant, qualsevol estat  $\psi$  de l'àtom d'hidrogen es pot expressar com a combinació lineal dels estats  $\psi_{nlm}$

$$\psi = \sum_{n,l,m} c_{nlm} \psi_{nlm} . \quad (2.35)$$

En primera instància s'explicarà com representar gràficament els estats  $\psi_{nlm}$ .

Posteriorment s'analitzaran els estats  $\psi_{nlm\pm}$ .

$$\psi_{n,l,m+} = N_+(\psi_{n,l,m} + \psi_{n,l,-m}) , \quad \psi_{n,l,m-} = N_-(\psi_{n,l,m} - \psi_{n,l,-m}) . \quad (2.36)$$

S'aprofitarà el fet que  $|\psi|^2 = \psi^* \psi$  representa la densitat de probabilitat de l'electró de trobar-se en l'estat quàntic  $\psi$ .

$$|\psi_{nlm}|^2 = N_{nl}^2 C_{lm}^2 e^{\frac{-2r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^{2l} |L_{n-l-1}^{2l+1}|^2 \left(\frac{2r}{na}\right)^2 |P_{lm}(\cos \theta)|^2 . \quad (2.37)$$

Aquesta densitat de probabilitat resulta independent de la coordenada  $\phi$ , introduïm doncs les variables  $\sigma, \zeta, \rho$ , definides amb anterioritat, per tal d'explotar al màxim aquesta simetria present als estats  $\psi_{nlm}$ .

Definim una funció densitat  $d_{nlm}$  tal que  $d_{nlm}^2 = |\psi_{nlm}|^2$  sigui la densitat de probabilitat esmentada i on ja hem omès la dependència amb la coordenada  $\phi$ .

$$d_{nlm}(\zeta, \rho) = N_{nl} C_{lm} e^{-\sigma/2} L_{\beta}^{\alpha}(\sigma) \rho^m \zeta^l h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) . \quad (2.38)$$

on  $\alpha = 2l + 1, \beta = n - l - 1$ .

**Observació 2.14.** Al definir  $\sigma = \frac{2r}{na}$  estem introduint la dependència en  $n$  dins  $\sigma, \rho, \zeta$ , fet que provoca un problema de reescalament. Podríem definir una variable  $s = \frac{2r}{a} = n\sigma$  de tal manera que la dependència en  $n$  quedés explícita fora. No obstant, donat que el programa està ideat per a la  $\sigma$  simplement fer  $n(\zeta, \rho)$  quan trobem els valors dels punts  $(\zeta, \rho)$  del pla, per a cada corba de densitat  $d$ , soluciona el problema del reescalament i no hem hagut de modificar cap de les equacions prèviament calculades per a la variable  $\sigma$ .

### 3 Orbitals

En aquesta secció s'estudiarà els zeros de la funció de densitat  $d_{nlm}$  i els seus màxims relatius. Aquesta informació resultarà molt útil a l'hora de representar els orbitals  $\psi_{nlm}$ .

En tots els subapartats inferiors s'ignoraran les constants  $N_{nl}, C_{lm}$  ja que precisament al ser constants per a una terna  $(n, l, m)$  no influeixen en la discussió sobre els zeros i els màxims relatius de la funció  $d_{nlm}$ .

Tampoc es considerarà el punt  $\sigma = 0$ , i.e.  $\rho = \zeta = 0$ .

#### 3.1 Cons nodals

Es busca en quines direccions s'anul·la  $d_{nlm}$ . Aquestes direccions en el pla  $(\rho, \zeta)$  es transformen en plans a l'espai en aplicar la simetria en l'angle  $\phi$ . A aquest plans se'ls coneix com a cons nodals.

$$\rho = \pm\lambda\zeta \Rightarrow \rho^2 = \lambda^2\zeta^2. \quad (3.1)$$

Es vol trobar el valor del pendent  $\lambda$  que satisfà que s'anul·la la part angular de  $d_{nlm}$ .

$$\lambda^m \zeta^{m+b} h_{lm}(\zeta^2, \lambda^2) = 0. \quad (3.2)$$

**Observació 3.1.** S'ha suposat que ens trobem en el 1r o 3r quadrant (i.e.  $\rho = \lambda\zeta$ ), alternativament, 2n o 4t quadrant, apareixeria un factor  $(-1)^m$  que no influeix en cap cas a trobar aquestes direccions.

De (3.2) es dedueix que les solucions són:

- (i) Si  $m \neq 0$ , el pla  $\rho = 0$  és un con nodal que correspon a  $\lambda = 0$ .
- (ii) Si  $b \neq 0$ , el pla  $\zeta = 0$  és un con nodal que correspon a  $\lambda = \infty$ .
- (iii) Els zeros del polinomi associat de Legendre  $h_{lm}(\zeta^2, \lambda^2)$ .

Es guarden els valors de  $\lambda^2$  corresponents a les direccions on s'anul·la la funció densitat  $d_{nlm}$ .

Aprofitant l'equació (2.32)

$$h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) = \zeta^{2g} \sum_{j=0}^g a_j \lambda^{2j} = \zeta^{2g} N(\lambda^2). \quad (3.3)$$

on s'ha definit el polinomi nodal  $N(\lambda^2) := \sum_{j=0}^g a_j \lambda^{2j}$ .

Les direccions que es busquen són els zeros d'aquest polinomi nodal i es guarden en un vector, al que anomenarem vector nodal  $\vec{\lambda}^2$

$$\vec{\lambda}^2 := (\underbrace{0}_{m \neq 0}, \lambda_1^2, \lambda_2^2, \dots, \lambda_g^2, \underbrace{\infty}_{b \neq 0}). \quad (3.4)$$

**Exemple 3.2.** Sigui la terna de nombres quàntics  $(n, l, m)$  amb  $l = 4$ ,  $m = 1$ . Busquem les direccions  $\lambda$  dels cons nodals per a guardar-les en el vector nodal  $\vec{\lambda}^2$ :

$$\begin{aligned} m \neq 0 &\Rightarrow \lambda_0^2 = 0 . \\ b = (4 - 1) \bmod 2 = 1 \neq 0 &\Rightarrow \lambda_2^2 = \infty . \\ h_{41}(\zeta^2, \rho^2) = \frac{1}{2}(-20\zeta^2 + 15\rho^2) = \frac{1}{2}\zeta^2(15\lambda^2 - 20) = 0 &\Rightarrow \lambda_1^2 = \frac{20}{15} . \end{aligned} \quad (3.5)$$

Per tant, el vector nodal queda:

$$\vec{\lambda}^2 = (0, \frac{20}{15}, \infty) . \quad (3.6)$$

## 3.2 Cons modals

En aquest subapartat es busquen les direccions  $\mu$  ( $\rho = \mu\zeta$ ) on la funció de densitat  $d_{nlm}$  és màxima. Aquestes direccions són les direccions paral·leles al gradient de la funció densitat:

$$(D_\zeta d_{nlm}, D_\rho d_{nlm}) || (\nu, \eta) \quad (3.7)$$

De manera anàloga al apartat anterior, es té

(i) Si  $m = 0$ , el pla  $\mu = 0$  (i.e. la direcció  $(1,0)$ ) satisfà  $D_\rho d_{nlm} = 0 \Rightarrow (\nu, \eta) || (1, 0)$  és un con modal.

(ii) Si  $b = 0$ , el pla  $\mu = \infty$  (i.e. la direcció  $(0,1)$ ) satisfà  $D_\zeta d_{nlm} = 0 \Rightarrow (\nu, \eta) || (0, 1)$  és un con modal.

(iii) Alternativament, les direccions  $(\nu, \eta) || (1, \mu)$ , on  $\mu \neq 0$ , són cons modals ja que  $D_\rho d_{nlm} = \mu D_\zeta d_{nlm}$ .

Se satisfà

$$\begin{aligned} D_\zeta d_{nlm} &= D_\sigma R(\sigma) \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} Y(\zeta, \rho) + R(\sigma) D_\zeta Y(\zeta, \rho) , \\ D_\rho d_{nlm} &= D_\sigma R(\sigma) \frac{\partial \sigma}{\partial \rho} Y(\zeta, \rho) + R(\sigma) D_\rho Y(\zeta, \rho) , \\ D_\sigma R(\sigma) &= e^{-\sigma/2} \left[ -\frac{1}{2} L_\beta^\alpha(\sigma) + \dot{L}_\beta^\alpha(\sigma) \right] , \end{aligned} \quad (3.8)$$

on s'ha utilitzat l'eq (2.38) i  $\dot{L}_\beta^\alpha(\sigma) = \frac{d}{d\sigma} L_\beta^\alpha(\sigma)$ .

Es vol demostrar que

$$D_\rho d_{nlm} = \mu D_\zeta d_{nlm} \Leftrightarrow D_\rho Y(\zeta, \rho) = \mu D_\zeta Y(\zeta, \rho) . \quad (3.9)$$

Clarament

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \rho} = \frac{\rho}{\sigma} = \mu \frac{\zeta}{\sigma} = \mu \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} \Rightarrow \mu D_\sigma R(\sigma) \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} Y(\zeta, \rho) = D_\sigma R(\sigma) \frac{\partial \sigma}{\partial \rho} Y(\zeta, \rho) . \quad (3.10)$$



Aleshores, imposar  $D_\rho d_{nlm} = \mu D_\zeta d_{nlm}$  és clarament equivalent a imposar  $D_\rho Y(\zeta, \rho) = \mu D_\zeta Y(\zeta, \rho)$ .

Tenim que

$$\begin{aligned} D_\zeta Y(\zeta^2, \rho^2) &= b\rho^m \zeta^{b-1} h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) + \rho^m \zeta^b \frac{\partial}{\partial \zeta} h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) . \\ D_\rho Y(\zeta^2, \rho^2) &= m\rho^{m-1} \zeta^b h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) + \rho^m \zeta^b \frac{\partial}{\partial \rho} h_{lm}(\zeta^2, \rho^2) . \end{aligned} \quad (3.11)$$

Aleshores, imposant  $D_\rho Y(\zeta, \rho) = \mu D_\zeta Y(\zeta, \rho)$ ,

$$\begin{aligned} \mu [b(\mu\zeta)^m \zeta^{b-1} h_{lm}(\zeta^2, \mu^2) + (\mu\zeta)^m \zeta^b \frac{\partial h_{lm}(\zeta^2, \mu^2)}{\partial \zeta}] = \\ = m(\mu\zeta)^{m-1} \zeta^b h_{lm}(\zeta^2, \mu^2) + (\mu\zeta)^m \zeta^b \frac{\partial h_{lm}(\zeta^2, \mu^2)}{\partial(\mu\zeta)} . \end{aligned} \quad (3.12)$$

Arreglant-ho, s'obté

$$m h_{lm}(\zeta^2, \mu^2) + \mu\zeta \frac{\partial}{\partial(\mu\zeta)} h_{lm}(\zeta^2, \mu^2) = b\mu^2 h_{lm}(\zeta^2, \mu^2) + \mu^2 \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} h_{lm}(\zeta^2, \mu^2) . \quad (3.13)$$

Utilitzant (2.32),

$$\begin{aligned} m\zeta^{2g} \sum_{j=0}^g a_j \mu^{2(g-j)} + \mu\zeta^{2g} \sum_{j=0}^g a_j 2(g-j) \mu^{2(g-j)-1} &= b\mu^2 \zeta^{2g} \sum_{j=0}^g a_j \mu^{2(g-j)} + \mu^2 \zeta^{2g} \sum_{j=0}^g a_j 2j \mu^{2(g-j)} \\ \Rightarrow m \sum_{k=0}^g a_{g-k} \mu^{2k} + \sum_{k=0}^g a_{g-k} 2k \mu^{2k} &= b \sum_{k=0}^g a_{g-k} \mu^{2(k+1)} + \sum_{k=0}^g a_{g-k} 2(g-k) \mu^{2(k+1)} \\ \Rightarrow m a_g + \sum_{k=1}^g a_{g-k} \mu^{2k} (m+2k) &= b a_0 \mu^{2(g+1)} + \sum_{k=1}^g a_{g-k+1} \mu^{2k} (b+2(g-k+1)) . \end{aligned} \quad (3.14)$$

Definim el polinomi modal  $M(\mu^2) := \sum_{k=0}^{g+1} \gamma_k \mu^{2k}$  tal que:

$$M(\mu^2) = b a_0 \mu^{2(g+1)} + \sum_{k=1}^g \mu^{2k} [a_{g-k+1} (b+2(g-k+1)) - a_{g-k} (2k+m)] - m a_g . \quad (3.15)$$

els zeros del qual dóna les direccions modals (i.e. on la funció densitat és màxima).

Aquests zeros es guarden en l'anomenat vector modal  $\vec{\mu}^2$ , juntament amb els valors  $0, \infty$  quan sigui necessari.

$$\vec{\mu}^2 := (\underbrace{0}_{m=0}, \mu_1^2, \mu_2^2, \dots, \mu_{g+1}^2, \underbrace{\infty}_{b=0}) . \quad (3.16)$$

**Exemple 3.3.** Novament sigui la terna de nombres quàntics  $(n, l, m)$  amb  $l = 4$ ,  $m = 1$ .

$$m \neq 0 \Rightarrow 0 \notin \tilde{\mu}^2, \quad b \neq 0 \Rightarrow \infty \notin \tilde{\mu}^2.$$

$$h_{41}(\zeta^2, \rho^2) = \frac{1}{2}(-20\zeta^2 + 15\rho^2) = \sum_{j=0}^1 a_j \zeta^{2j} \rho^{2-2j} = a_0 \rho^2 + a_1 \zeta^2 \Rightarrow a_1 = -10, a_0 = \frac{15}{2}. \quad (3.17)$$

Per tant,

$$M(\mu^2) = \frac{15}{2}\mu^4 - \frac{105}{2}\mu^2 + 10 = 0 \Rightarrow \tilde{\mu}^2 = \left( \frac{7 - \sqrt{\frac{131}{3}}}{2}, \frac{7 + \sqrt{\frac{131}{3}}}{2} \right). \quad (3.18)$$

### 3.3 Esferes nodals

En aquest apartat es busca per a quins valors de  $\sigma$  s'anul·la la funció  $d_{nlm}$ . Aquests valors de  $\sigma$  generen circumferències en el pla que en aplicar la simetria en l'angle  $\phi$  es transformen en el que anomenarem esferes nodals.

El problema es redueix a calcular els zeros dels polinomi associats de Laguerre  $L_\beta^\alpha(\sigma)$ .

**Proposició 3.4.** *El polinomi associat de Laguerre  $L_\beta^\alpha(\sigma)$  té  $\beta$  arrels simples.*

Definim el vector de radis nodals

$$\vec{\sigma}_{nl} := (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_\beta), \quad (3.19)$$

on  $\{\sigma_i\}$  són les arrels del polinomi associat de Laguerre  $L_\beta^\alpha(\sigma)$ .

**Observació 3.5.** Es podria considerar  $\sigma = 0$  com el primer radi nodal, ja que anul·la la funció densitat, però aquest cas s'ha exclòs del tractament analític.

**Proposició 3.6.** *Donats dos polinomis associats de Laguerre  $L_\beta^\alpha(\sigma), L_{\beta+1}^\alpha(\sigma)$ , els seus zeros estan intercalats.*

Aquesta proposició serà molt útil a l'hora de realitzar el càlcul computacional dels zeros dels polinomis associats de Laguerre al programa ja que, ajuda a simplificar considerablement els càlculs.

**Exemple 3.7.** Sigui la terna de nombres quàntics  $(n, l, m)$  amb  $n = 8$ ,  $l = 4$ . En aquest cas  $\alpha = 2l + 1 = 9$  i  $\beta = n - l - 1 = 3$ .

$$\begin{aligned} L_0^9(\sigma) &= 1, L_1^9(\sigma) = 10 - \sigma \Rightarrow \sigma_1^1 = 10, \\ L_2^9(\sigma) &= \frac{1}{2}[\sigma^2 - 22\sigma + 110] \Rightarrow \sigma_1^2 = 11 - \sqrt{11}, \sigma_2^2 = 11 + \sqrt{11}, \\ L_3^9(\sigma) &= \frac{1}{6}[-\sigma^3 + 36\sigma^2 - 396\sigma + 1320] \Rightarrow \sigma_1^3 = 6.37, \sigma_2^3 = 11.32, \sigma_3^3 = 18.31. \end{aligned} \quad (3.20)$$

El vector de radis nodals queda

$$\vec{\sigma}_{84} = (6.37, 11.32, 18.31) . \quad (3.21)$$

**Observació 3.8.** Els zeros compleixen  $\sigma_1^2 \leq \sigma_1^1 \leq \sigma_2^2$ ,  $\sigma_1^3 \leq \sigma_1^2 \leq \sigma_2^3 \leq \sigma_2^2 \leq \sigma_3^3$ .

### 3.4 Esferes modals

En aquest subapartat es discuteix si existeixen uns valors  $\sigma$  tals que, per a ells, la funció densitat  $d_{nlm}$  és màxima. Aquests valors de  $\sigma$  els anomenarem radis modals i generaran les esferes modals.

Es suposara que s'està en una direcció modal,  $\rho = \mu\zeta$ ,  $\mu^2 \in \vec{\mu}^2$ , doncs el valor màxim de  $\sigma$  es troba en la direcció on  $\zeta, \rho$  també es fan màxims.

$$\sigma^2 = \zeta^2 + \rho^2 \Rightarrow \zeta = \frac{\sigma}{\sqrt{1 + \mu^2}}, \quad \rho = \mu \frac{\sigma}{\sqrt{1 + \mu^2}} . \quad (3.22)$$

Posteriorment es veurà que els radis modals són independents del valor de  $\mu$  escollit i, per tant, de la direcció modal escollida en el pla  $(\zeta, \rho)$ . Fet clau que permet pensar en el concepte d'esferes modals.

La funció de densitat  $d_{nlm}$  queda

$$d_{nlm} = e^{-\sigma/2} L_{\beta}^{\alpha}(\sigma) \left( \mu \frac{\sigma}{\sqrt{1 + \mu^2}} \right)^m \left( \frac{\sigma}{\sqrt{1 + \mu^2}} \right)^b h_{lm}(\sigma) ; \quad (3.23)$$

si utilitzem l'eq (2.32) arribem a

$$d_{nlm} = e^{-\sigma/2} L_{\beta}^{\alpha}(\sigma) \sigma^l \frac{\mu^m}{(1 + \mu^2)^{l/2}} \sum_{k=0}^g a_{g-k} \mu^{2k} , \quad (3.24)$$

on s'utilitza que  $g = \left[ \frac{l-m}{2} \right] = \frac{l-m-b}{2}$  .

Definim

$$\delta(\mu) := \frac{\mu^m}{(1 + \mu^2)^{l/2}} \sum_{k=0}^g a_{g-k} \mu^{2k} , \quad (3.25)$$

de tal manera que

$$D_{\sigma} d_{nlm} = \delta(\mu) e^{-\sigma/2} \left( -\frac{1}{2} \sigma^l L_{\beta}^{\alpha}(\sigma) + \sigma^l \dot{L}_{\beta}^{\alpha}(\sigma) + l \sigma^{l-1} L_{\beta}^{\alpha}(\sigma) \right) . \quad (3.26)$$

**Observació 3.9.** En els casos extrems, la funció  $\delta$  es comporta bé.

Quan  $\mu = 0$ , la funció  $\delta$  està ben definida i  $\delta(0) = a_g$  .

Quan  $\mu = \infty$ , aleshores  $\delta$  també està ben definida i  $\delta(\infty) \simeq \mu^{\frac{m-l}{2}} a_0 \mu^{\frac{l-m}{2}} = a_0$ .

Els radis modals es corresponen als valors de  $\sigma$  tals que

$$2\sigma \dot{L}_\beta^\alpha(\sigma) + (2l - \sigma)L_\beta^\alpha(\sigma) = 0 . \quad (3.27)$$

Siguin  $\{\Sigma_i\}$  les solucions de l'equació anterior, definim el vector de radis modals  $\vec{\Sigma}_{nl}$  com

$$\vec{\Sigma}_{nl} := (\Sigma_1, \Sigma_2, \dots, \Sigma_{\beta+1}) . \quad (3.28)$$

**Observació 3.10.** El polinomi de Laguerre  $L_\beta^\alpha(\sigma)$  té grau  $\beta$ . Aleshores, l'equació (3.27) és de grau  $\beta + 1$  i té per tant un màxim de  $\beta + 1$  solucions reals.

**Exemple 3.11.** Donada novament la terna de nombres quàntics  $(n, l, m)$  amb  $n = 8$   $l = 4$ , tenim

$$\alpha = 2l + 1 = 9 \text{ i } \beta = n - l - 1 = 3. \text{ A més,}$$

$$\begin{aligned} L_3^9(\sigma) &= \frac{1}{6}[-\sigma^3 + 36\sigma^2 - 396\sigma + 1320] . \\ \dot{L}_3^9(\sigma) &= \frac{1}{2}[-\sigma^2 + 24\sigma - 132] . \end{aligned} \quad (3.29)$$

Aleshores, l'equació a resoldre queda,

$$\begin{aligned} \sigma[-\sigma^2 + 24\sigma - 132] + (8 - \sigma)\frac{1}{6}[-\sigma^3 + 36\sigma^2 - 396\sigma + 1320] = \\ = \frac{1}{6}[\sigma^4 - 50\sigma^3 + 828\sigma^2 - 5280\sigma + 10560] = 0 . \end{aligned} \quad (3.30)$$

Les solucions són  $\Sigma_1 = 3.71, \Sigma_2 = 8.46, \Sigma_3 = 14.26, \Sigma_4 = 23.56$ , de tal manera que el vector de radis modals és

$$\vec{\Sigma}_{84} = (3.71, 8.46, 14.26, 23.56) . \quad (3.31)$$

### 3.5 Nomenclatura estàndard

Introduïm la notació espectroscòpica, la notació estàndard per als orbitals, i la modifiquem lleugerament per tal d'adaptar-la a la nostra representació.

Donada la terna  $(n, l, m)$  de nombres quàntics la notació espectroscòpica el denota  $nl$  on  $n$  pren el valor del nombre quàntic en qüestió i el valor de  $l$  es representa mitjançant la lletra :

- $s$  si  $l = 0$  , on  $s$  prové de l'anglès sharp.
- $p$  si  $l = 1$  , on  $p$  prové de l'anglès principal.
- $d$  si  $l = 2$  , on  $d$  prové de l'anglès diffuse.
- $f$  si  $l = 3$  , on  $f$  prové de l'anglès fundamental.

- Si  $l > 3$ , es continua alfabèticament a partir de g (i.e.  $g, h, i, k, \dots$  s'assignen respectivament a  $l = 4, 5, 6, 7, \dots$ ), on obviem la lletra  $j$  i no repetim les lletres ja assignades.

Per tal d'adaptar-la a la representació dels orbitals amb simetria cilíndrica, que es descriuen en aquesta secció, afegim el subíndex  $m$  corresponent al valor del nombre quàntic. Quan aquest nombre val  $m = 0$  l'obviem.

**Exemple 3.12.** Donada la terna  $(8, 4, 1)$  el orbital s'anomenaria  $8g_1$ . Anàlogament donada la terna  $(3, 2, 2)$  es representaria  $3d_2$  i donada la terna  $(4, 1, 0)$  es denotaria  $4p$ .

### 3.6 Orbitals ns

Aquest subapartat es centra en el cas particular dels orbitals  $ns$ , és a dir, els orbitals amb nombres quàntics  $(n, l = 0, m = 0)$ .

Els orbitals  $ns$  destaquen principalment pel fet que l'harmònic esfèric  $Y_{0,0}(\theta, \phi)$  és constant. Aquest fet fa que el nostre orbital no tingui cap con nodal o modal i presenti simetria esfèrica.

A partir dels apartats anteriors i utilitzant que  $l=0$ , tenim que  $\alpha = 1, \beta = n - 1$ . Aleshores, les equacions

$$\begin{aligned} L_{n-1}^1(\sigma) = 0 &\Rightarrow \vec{\sigma}_{n0} = (\sigma_1, \dots, \sigma_{n-1}) \\ \sigma = 0 \parallel L_{n-1}^1(\sigma) - 2\dot{L}_{n-1}^1(\sigma) = 0 &\Rightarrow \vec{\Sigma}_{n0} = (\Sigma_1, \dots, \Sigma_{n-1}) \end{aligned} \quad (3.32)$$

donen els valors dels radis nodals i modals. Novament s'ha exclòs el valor  $\sigma = 0$ , en aquest cas, del vector de radis modals.

### 3.7 Representació gràfica

S'ha vist com es comporta la funció de densitat  $d_{nlm}$  en el pla  $(\zeta, \rho)$ .

En la intersecció entre un con modal i una esfera modal, es troba el punt de densitat  $d_{nlm}$  màxima. Al voltant d'aquest punt, giren corbes de densitat constant compreses entre els dos radis nodals i els dos cons nodals adients.

Així doncs, el pla  $(\zeta, \rho)$  està dividit en una xarxa polar com la següent:

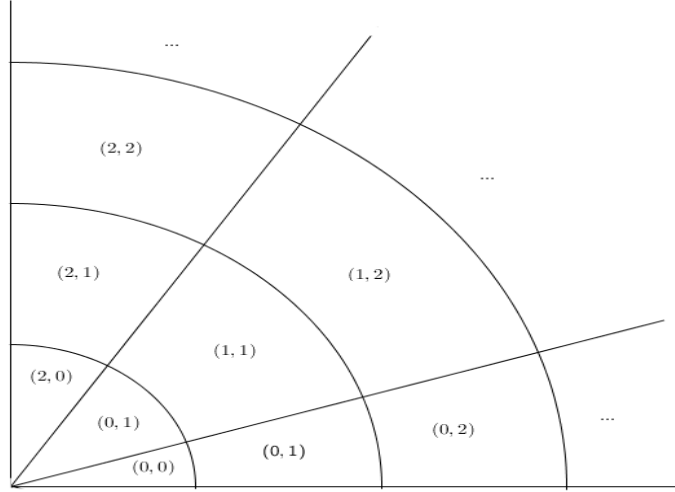


Figura 1: Representació gràfica de la xarxa 2D indexada

on la regió  $(i, k)$  és la compresa entre els cons nodals de pendent  $\lambda_i, \lambda_{i+1}$  i les esferes nodals de radi  $\sigma_k, \sigma_{k+1}$ . Per a la indexació considerem  $\sigma_0 = 0, \sigma_{\beta+1} = \infty$ .

Un cop obtingut el resultat en el pla, s'aplica la simetria cilíndrica en la coordenada  $\phi$  per a passar-ho a l'espai i obtenir l'orbital desitjat.

Una descripció més acurada de les diferents regions en les que està dividit l'espai es fa a l'apartat 6.2.

**Exemple 3.13.** Situem-nos en el cas que s'ha treballat durant tota aquesta secció, és a dir, la terna  $(n, l, m)$  amb  $n = 8, l = 4, m = 1$ . Al llarg del treball hem trobat

$$\vec{\lambda}^2 = (0, \frac{20}{15}, \infty) \ , \quad \vec{\mu}^2 = \left( \frac{7 - \sqrt{\frac{131}{3}}}{2}, \frac{7 + \sqrt{\frac{131}{3}}}{2} \right) \ , \quad (3.33)$$

$$\vec{\sigma}_{84} = (6.37, 11.32, 18.31) \ , \quad \vec{\Sigma}_{84} = (3.71, 8.46, 14.26, 23.56) \ .$$

**Observació 3.14.** En el programa es treballa sobre el pla  $(\rho, \zeta)$  mentre que en el desenvolupament teòric hem treballat sobre el pla  $(\zeta, \rho)$ . Simplement canviant els pendents  $\lambda, \mu$  dels cons nodals i modals per  $\lambda^{-1}, \mu^{-1}$  obtenim els nous cons nodals i modals reflectits a la Figura2.

**Observació 3.15.** Encara que continuament parlem del pla  $(\zeta, \rho)$  cal tenir en compte que  $\rho \geq 0$  per tant en realitat es tracta d'un semi-pla ampliat a  $\rho < 0$  en el programa per simetria per a una major estètica visual.

Aleshores, seguint el procediment anterior s'obté la Figura2.

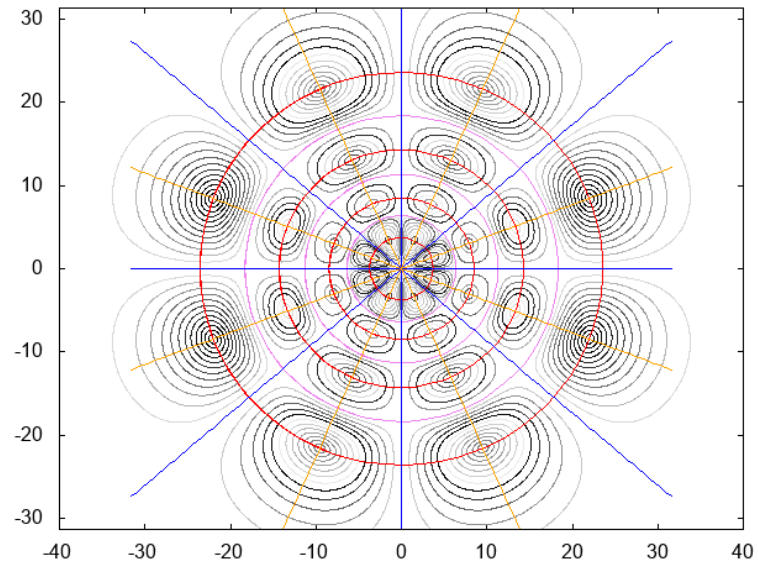


Figura 2: Representació gràfica de la xarxa 2D amb les corbes de densitat constant per a l'orbital  $8g_1(\psi_{841})$ , on podem apreciar els cons nodals (blau), els cons modals (groc), les esferes nodals (violeta) i les esferes modals (vermell) .

## 4 Interfície i visualitzacions del programa

En aquesta secció es veu de forma breu i concisa les diferents representacions que es poden fer com a usuari donat el programa original.

### 4.1 Interfície

En iniciar el programa es té

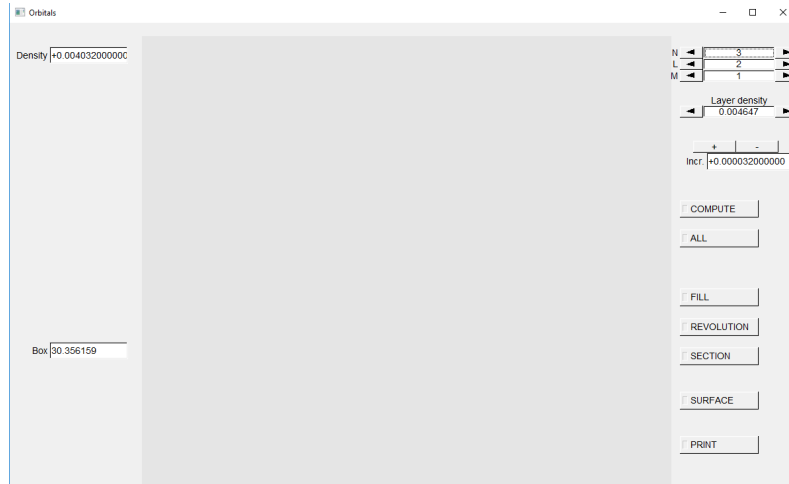


Figura 3: Interfície del programa Orbitals

on es pot apreciar que és força user friendly, és a dir, sense cap explicació un usuari es pot defensar prou bé utilitzant-l'ho.

Els paràmetres inicials com els nombres quàntics  $N, L, M$  o la densitat  $d$  escollida són modificables mitjançant les fletxes laterals. La densitat es pot incrementar més o menys ràpidament modificant el paràmetre increment, situat just a sota seu.

Els botons inferiors permeten accedir a diferents visualitzacions. Quan s'activen, un quadrat groc apareix al seu costat i desapareix quan es desactiven.

Finalment, a la part esquerra, apareix el valor de la densitat utilitzat en la visualització en pantalla, en cas que s'hagui modificat a la dreta però no es correspongués a la visualització central. A la part inferior apareix el valor del zoom utilitzat en la visualització, modificable mitjançant SHIFT+Z,Z, per augmentar o disminuir el zoom respectivament.

La visualització central és interactiva i pot ser rotada utilitzant el ratolí.

**Observació 4.1.** Per conveniència el valor de  $M$  només es deixa agafar positiu. Recordem que l'orbital corresponent a l'estat  $\psi_{nl-m}$  és anàleg al corresponent a l'estat  $\psi_{nlm}$  en aquesta representació..



## 4.2 Visualitzacions

Les visualitzacions descrites a continuació presenten escala de grisos, són més fosques quan major és la densitat dels punts que representen. El valor del màxim de la densitat és el que marca el color més fosc en cada cas. És a dir, la escala de grisos és relativa a cada orbital i no serveix per comparar-los.

### Compute

En seleccionar aquesta opció el programa calcula els diferents elements descrits a la secció 3 (cons nodals, cons modals,...), i dibuixa al pla  $(\zeta, \rho)$  les corbes de densitat constant  $d$ . Aquests elements es poden veure de manera explícita a la consola que s'obre automàticament a l'hora de realitzar els càlculs.

```

C:\Users\PC\Documents\ramon\TFG\Orbitals quantics\Orbitals_Sim\Debug\Orbital_Sim.exe

NODAL CONES
Homogeneous polynomial
-10(z2)+7.5(r2)
Homogeneous polynomial (normalized except 4Pi)
-6.7682(z2)+5.03115(r2)
Square slopes
[0,1.33333,80]

-----

NODAL CONES
Square slopes
[0.195962,6.88484]

-----

NODAL SPHERES
Laguerre polynomials and their zeros: [nodal radii]
1
10-s: [ 10]
55-11s+0.5s^2: [7.68338,14.3166]
220-66s+6s^2-0.166667s^3: [6.38617,11.3248,18.309]

-----

NODAL SPHERES
Modal radii
[3.7141,8.45954,14.2643,23.5621]

```

Figura 4: Valors dels paràmetres  $\lambda^2, \mu^2, \vec{\sigma}, \vec{\Sigma}$ .

Els valors són els mateixos que els calculats manualment al llarg del treball (3.33). En el programa el valor  $\infty$  es correspon a 80.

Les corbes es representen utilitzant la funció LINE STRIP d'OpenGL.

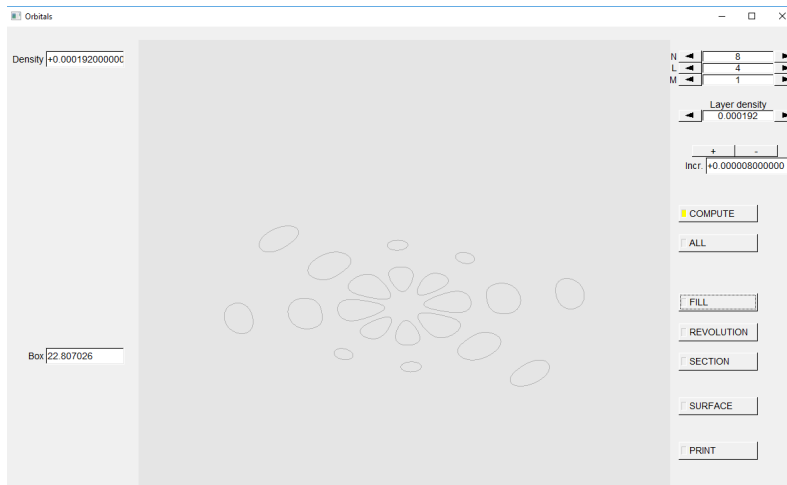


Figura 5: Corbes de densitat constant  $d = 0.000192$  al pla  $(\zeta, \rho)$  per a l'orbital  $\psi_{841}$ .

**Observació 4.2.** Si es vol canviar els valors dels nombres quàntics o de la densitat es aconsellable no tenir compute activat o, per a cada canvi, el programa fa els càlculs en qüestió. Per contra, si volem accedir a qualsevol altra visualització, compute ha d'estar activat doncs realitza tots els càlculs base necessaris.

## All

En seleccionar aquesta opció representem totes les corbes de densitat  $d$  menor que  $d_{max}$ . Lògicament, necessitem un pas entre les corbes que calculem. Aquest pas ha de ser suficientment petit per a obtenir una resolució prou bona però no tant petit que els càlculs s'allarguin massa o quedin corbes indistingibles en els límits de les regions delimitades pels cons i esferes nodals. El pas escollit en el programa li assignem el valor  $h$  triat a partir de prova i error.

El programa calcula  $d_{max}, d_{max} - h, \dots, d_{max} - nh$ , on  $n$  és el nombre de parts en què es pot dividir el segment que va entre els radis nodals i modals en cada regió.

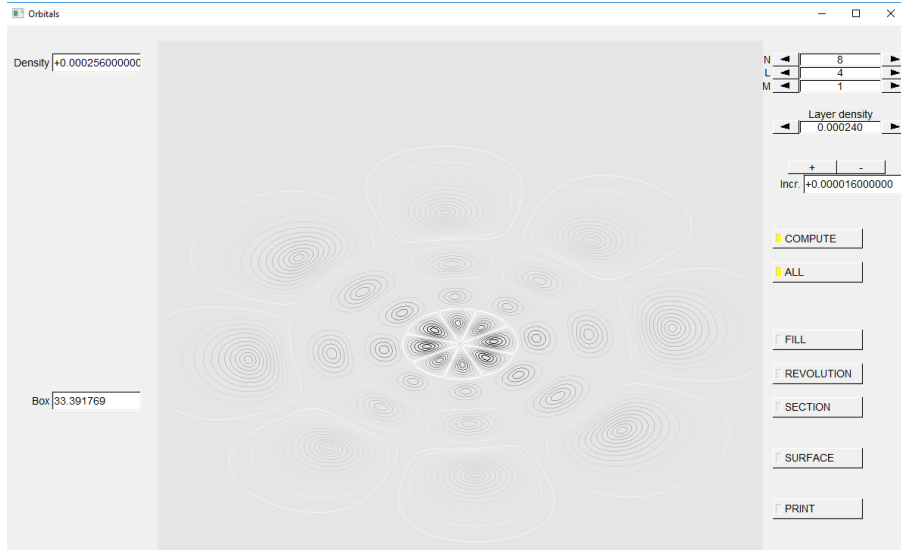


Figura 6: Representació completa de les corbes de densitat constant en el pla  $(\zeta, \rho)$  de l'orbital  $\psi_{841}$ .

## Fill

En seleccionar FILL el programa omple les corbes de densitat constant  $d$  i les coloreja. En aquest cas, l'escala de grisos presenta un color més fort com major és la densitat màxima present al interior de la corba en qüestió. S'utilitza la funció d'OpenGL GL QUAD STRIP.

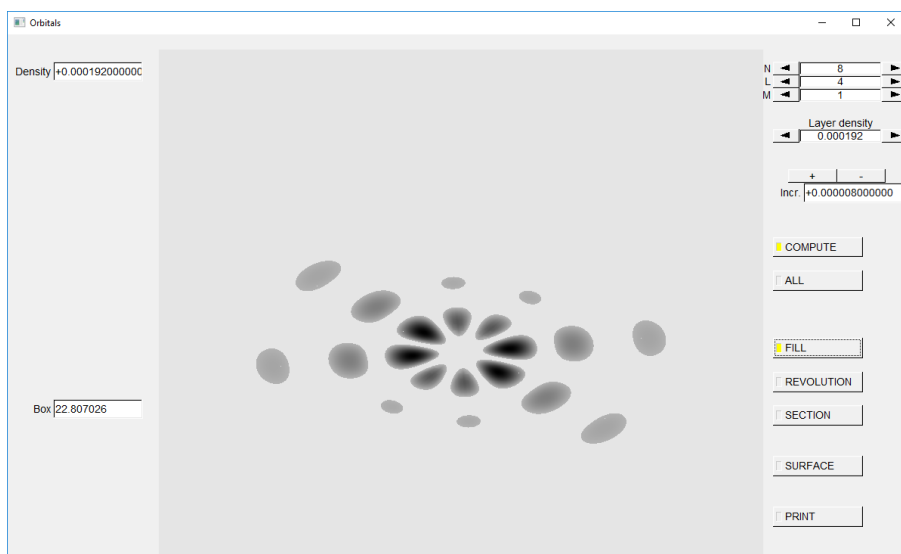


Figura 7: Representació de les corbes de densitat constant  $d = 0.000192$ , amb l'interior colorejat segons pertoca, de l'orbital  $\psi_{841}$ .

## Revolution

Revolution aprofita la simetria cilíndrica per tal de rotar les corbes en el pla  $(\zeta, \rho)$  i representar la isosuperfície tridimensional corresponent a la densitat  $d$  per a la qual s'ha realitzat el Compute.

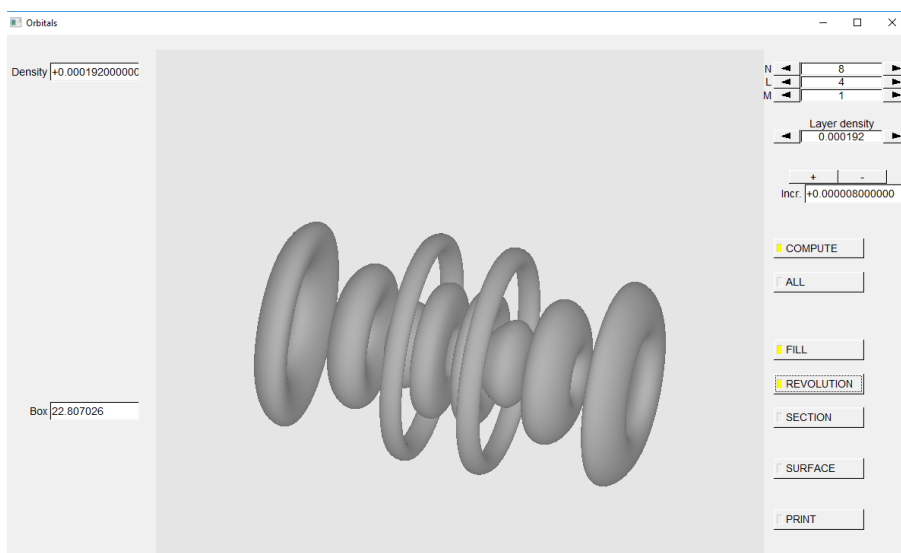


Figura 8: Isosuperfícies a l'espai de densitat constant  $d = 0.000192$  de l'orbital  $\psi_{841}$ .

## Section

Es talla la figura tridimensional per veure'n una secció i apreciar-ne la coloració interior.

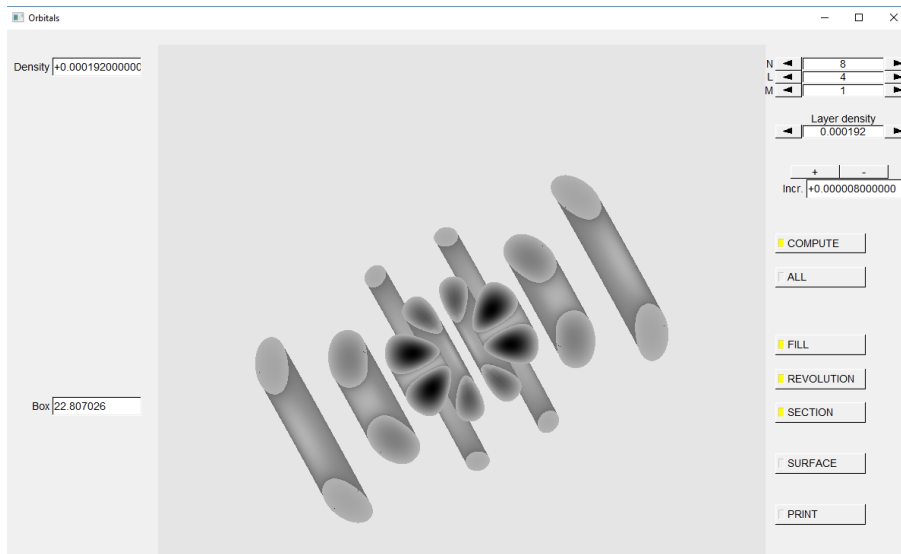


Figura 9: Secció de les isosuperfícies a l'espai per a la densitat  $d = 0.000192$  de l'orbital  $\psi_{841}$ .

## Surface

Es dibuixa la funció de densitat  $d$ , de tal manera que podem apreciar-ne la seva forma. A més consta d'un pla associat al valor de  $d$  escollit per tal de veure'n la posició relativa a la mateixa.

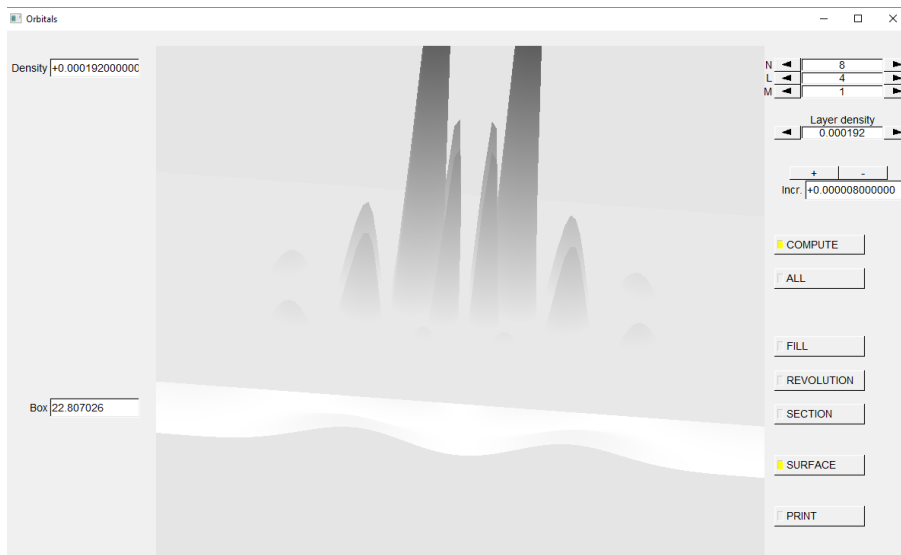


Figura 10: Representació tridimensional de la funció de densitat  $d$  on podem observar el pla corresponent a la densitat  $d = 0.000192$  de l'orbital  $\psi_{841}$ .

## Print

Print crea un arxiu .plt que guarda la visualització per tal de poder ser recreada després amb gnuplot. Un exemple el trobem a la Figura2, la qual ha estat modificada posteriorment amb el propi gnuplot per afegir els plans i esferes nodals i modals corresponents.

## 4.3 OpenGL

En aquest apartat es comenten les diferents funcions utilitzades d'OpenGL amb una breu descripció de que fa cada una.

- **glVertex3d** Permet definir un vertex a l'espai.
- **GL LINE STRIP** Traça una línia recta que uneix els vertexs que anem definint un cop activa.
- **glColor3d** Permet definir el color, com a composició de blau vermell i verd, de la representació.
- **GL QUAD STRIP** Definida una parella de vertexs  $v_0, w_0$ , per a cada nova parella  $v_i, w_i, i \in \mathbb{N}$  es dibuixa el quadrilàter  $v_i w_i v_{i+1} w_{i+1}, i \in \mathbb{N} \cup \{0\}$  i es coloreja.
- **GL LIGHTING** Permet modificar la il·luminació, s'ha de desactivar quans'implementen canvis a les figures 3D i reactivar-l'ho a posteriori.
- **glMaterialfv** Permet canviar propietats del material com la seva brillantor, la seva reflectivitat,...
- **glNormal3d** Permet definir el vector normal al últim vertex definit. Aquesta informació és important per a la il·luminació. Cal tenir en compte que definir no definir correctament la normal pot resultar en un color dràsticament més negre que el desitjat per al punt corresponent. Aquest problema introdueix la necessitat de definir la normal per a cada punt que es calcula.

Per a una informació més detallada del funcionament de les funcions d'Open GL us animem a consultar [4] .

## 4.4 Fast Light Toolkit

En el programa de software també s'utilitza la llibreria gràfica Fast Light Toolkit (FLTK).

L'FLTK permet dotar la interfície del programa dels botons interactius que donen accés a les diferents visualitzacions realitzades amb l'OpenGL.

## 5 Eines de càlcul

### 5.1 Mètode de Davidenko

El mètode de Davidenko permet trobar l'equació diferencial que satisfan les corbes de densitat constant  $d$ .

Donat un valor de la densitat  $d$ , tenim l'equació  $d_{nlm} = d \Rightarrow d'_{nlm} = 0$ .

Utilitzem el paràmetre d'arc  $s$ , tenim

$$\begin{aligned}\zeta'(s)^2 + \rho'(s)^2 &= 1 \\ d'_{nlm} &= D_\zeta d_{nlm} \zeta'(s) + D_\rho d_{nlm} \rho'(s) = 0\end{aligned}\tag{5.1}$$

Aleshores podem escriure

$$\begin{aligned}\zeta'(s) &= S \frac{D_\rho d_{nlm}}{\sqrt{(D_\zeta d_{nlm})^2 + (D_\rho d_{nlm})^2}} \\ \rho'(s) &= -S \frac{D_\zeta d_{nlm}}{\sqrt{(D_\zeta d_{nlm})^2 + (D_\rho d_{nlm})^2}}\end{aligned}\tag{5.2}$$

on el paràmetre  $S$  pot prendre els valors  $\{1, -1\}$  segons el sentit en el que hem de recórrer les corbes en el càlcul computacional.

Per resoldre aquest sistema d'equacions necessitem conèixer un punt inicial  $(\zeta_0, \rho_0)$ . Busquem aquest punt inicial en cada regió de la xarxa 2D sempre que el valor de la densitat màxima en ella sigui major que el valor de la densitat  $d$  donada.

Conegut un punt inicial, ja podem resoldre el sistema d'equacions utilitzant mètodes numèrics com Runge-Kutta-Fehlberg.

### 5.2 Mètode de Runge-Kutta-Fehlberg

El mètode de Runge-Kutta-Fehlberg (RKF) és una extensió del mètode de Runge-Kutta (RK) que treballa amb un pas variable.

Donat un problema del tipus

$$y' = f(x, y), \quad y(x_0) = y_0 ;\tag{5.3}$$

el mètode de Runge-Kutta de  $s \in \mathbb{N}$  etapes (RKS) [6] amb un pas  $h$ , ens dóna la solució de la manera següent

$$\begin{aligned}k_1 &= f(x_0, y_0) \\ k_2 &= f(x_0 + c_2 h, y_0 + h a_{21} k_1) \\ &\dots \\ k_s &= f(x_0 + c_s h, y_0 + h(a_{s1} k_1 + \dots + a_{s,s-1} k_{s-1})) \\ y_1 &= y_0 + h(b_1 k_1 + \dots + b_s k_s)\end{aligned}\tag{5.4}$$

on els coeficients  $a_{i,j}, b_k, c_i \in \mathbb{R}$  i a més els coeficients  $c_i$  satisfan

$$c_i = \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} . \quad (5.5)$$

Els valors dels coeficients els extreiem de les anomenades taules de butcher.

0					
$c_2$	$a_{21}$				
$c_3$	$a_{31}$	$a_{32}$			
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$		
$c_s$	$a_{s1}$	$a_{s2}$	$\dots$	$a_{s,s-1}$	
	$b_1$	$b_2$	$\dots$	$b_{s-1}$	$b_s$

Figura 11: Taula de butcher genèrica per a un mètode RKS.

**Definició 5.1.** *El mètode RKS té ordre  $p$ , si satisfà*

$$\|y(x_0 + h) - y_1\| \leq Kh^{p+1} . \quad (5.6)$$

**Teorema 5.2.** *Per a  $p \geq 5$  no existeix cap mètode de Runge-Kutta (RKS) d'ordre  $p$  tal que  $s = p$ .*

Per tant, és important no confondre el nombre d'etapes del mètode amb l'ordre del mateix.

Finalment comentar que la extensió al mètode RKFP(P+1) es basa en calcular un RKS d'ordre  $p$  i un RKS d'ordre  $p + 1$  amb un pas  $h$ , i reevaluar el pas  $h$  a posteriori considerant la solució d'ordre  $p + 1$  com l'exacta. Es comparen les dues solucions en funció d'una tolerància donada i es va variant el pas  $h$  fins que és compatible amb aquesta tolerància. Aleshores, la solució és el resultat donat per el mètode RKS d'ordre  $p + 1$ .

Per al mètode RKF7(8) utilitzat al programa de software s'han utilitzat els valors dels coeficients donats per la taula de butcher il·lustrada a la Figura12.

0														
$\frac{2}{27}$	$\frac{2}{27}$													
$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{36}$	$\frac{1}{12}$												
$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{24}$	0	$\frac{1}{8}$											
$\frac{5}{12}$	$\frac{5}{12}$	0	$-\frac{25}{16}$	$\frac{25}{16}$										
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{20}$	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$									
$\frac{5}{6}$	$-\frac{25}{108}$	0	0	$\frac{125}{108}$	$-\frac{65}{27}$	$\frac{125}{54}$								
$\frac{1}{6}$	$\frac{31}{300}$	0	0	0	$\frac{61}{225}$	$-\frac{2}{9}$	$\frac{13}{900}$							
$\frac{2}{3}$	2	0	0	$-\frac{53}{6}$	$\frac{704}{45}$	$-\frac{107}{9}$	$\frac{67}{90}$	3						
$\frac{1}{3}$	$-\frac{91}{108}$	0	0	$\frac{23}{108}$	$-\frac{976}{135}$	$\frac{311}{54}$	$-\frac{19}{60}$	$\frac{17}{6}$	$-\frac{1}{12}$					
1	$\frac{2383}{4100}$	0	0	$-\frac{341}{164}$	$\frac{4496}{1025}$	$-\frac{301}{82}$	$\frac{2133}{4100}$	$\frac{45}{82}$	$\frac{45}{164}$	$\frac{18}{41}$				
0	$\frac{3}{205}$	0	0	0	0	$-\frac{6}{41}$	$-\frac{3}{205}$	$-\frac{3}{41}$	$\frac{3}{41}$	$\frac{6}{41}$	0			
1	$-\frac{1777}{4100}$	0	0	$-\frac{341}{164}$	$\frac{4496}{1025}$	$-\frac{289}{82}$	$\frac{2193}{4100}$	$\frac{51}{82}$	$\frac{33}{164}$	$\frac{19}{41}$	0	1		
$y_1$	$\frac{41}{840}$	0	0	0	0	$\frac{34}{105}$	$\frac{9}{35}$	$\frac{9}{35}$	$\frac{9}{280}$	$\frac{9}{280}$	$\frac{41}{840}$	0	0	
$\widehat{y}_1$	0	0	0	0	0	$\frac{34}{105}$	$\frac{9}{35}$	$\frac{9}{35}$	$\frac{9}{280}$	$\frac{9}{280}$	0	$\frac{41}{840}$	$\frac{41}{840}$	

Figura 12: Taula de butcher que il·lustra els valors dels coeficients, utilitzats en el treball, per al cas RKF7(8).



## 6 Estats pròpis reals

Fins ara s'han discutit els estats  $\psi_{nlm}$  definits per la terna  $(n, l, m)$  de nombres quàntics, que es corresponen als orbitals amb simetria cilíndrica  $nl_m$ . Gràcies a la simetria de  $|\psi|^2$  amb  $\phi$ , podíem reduir el problema a dues dimensions i després rotar al voltant de l'eix  $\zeta$ . Aquest fet facilitava la representació gràfica enormement.

A la literatura és usual trobar representats també els estats  $\psi_{n,l,m\pm}$ ,

$$\psi_{n,l,m\pm} = N_{\pm}[\psi_{n,l,m} \pm \psi_{n,l,-m}] \quad (6.1)$$

on  $N_{\pm}$  és una constant de normalització tal que  $|N_{\pm}|^2 = \frac{1}{2}$ .

Aquests estats són combinació lineal d'estats de l'àtom d'hidrogen.

Si desenvolupem (6.1), tenint en ment (2.34), aleshores

$$\begin{aligned} \psi_{n,l,m+} &= N_+ N_{nl} e^{\frac{-r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na}\right) C_{lm} P_{lm}(\cos \theta) [e^{im\phi} + e^{-im\phi}] = \\ &= 2N_+ d_{nlm} \cos m\phi . \\ \psi_{n,l,m-} &= N_- N_{nl} e^{\frac{-r}{na}} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na}\right) C_{lm} P_{lm}(\cos \theta) [e^{im\phi} - e^{-im\phi}] = \\ &= 2iN_- d_{nlm} \sin m\phi . \end{aligned} \quad (6.2)$$

Per tal de mantenir el valor de l'estat real les constants de normalització prenen els valors  $N_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ,  $N_- = \frac{-i}{\sqrt{2}}$ .

Precisament que els estats  $\psi_{n,l,m\pm}$  prenguin valors reals fa que a la literatura se'ls consideri els veritables orbitals de l'àtom d'hidrogen i no pas els vistos anteriorment.

Definim

$$\tilde{d}_{n,l,m+} = \sqrt{2} d_{nlm} \cos m\phi, \quad \tilde{d}_{n,l,m-} = \sqrt{2} d_{nlm} \sin m\phi ; \quad (6.3)$$

les noves funcions densitat de probabilitat.

En aquest cas  $\tilde{d}_{nlm\pm}$  ja no presenta una simetria amb  $\phi$ , en general, fet que dificulta la representació gràfica dels orbitals reals.

**Observació 6.1.** El cas particular  $m = 0$ , sí presenta simetria per a  $\phi$ . En aquest cas les dues representacions coincideixen.

Abordem doncs diferents mètodes per a representar aquests nous estats.

### 6.1 La funció W de Lambert

**Definició 6.2.** Definim la funció W de Lambert com la inversa de la funció  $f(x) = xe^x$ . És a dir,  $W(y) = x \Leftrightarrow y = xe^x$ .

**Observació 6.3.** Se satisfà:

- i) La funció  $f : \mathbb{R} \rightarrow A$  és continua  $\forall x \in \mathbb{R}$ , on  $A = \{x \in \mathbb{R}, x \geq -\frac{1}{e}\}$ .
- ii) La funció  $W : A \rightarrow \mathbb{R}$  pren dos valors, és a dir no està unívocament determinada, per a  $x \in A, -\frac{1}{e} < x < 0$ .

**Definició 6.4.** En vista de la observació anterior, definim

- i) La branca principal o superior de  $W$ ,  $W_0 : A \rightarrow B$ , on  $B = \{x \in \mathbb{R}, x \geq -1\}$ .
- ii) La branca inferior de  $W$ ,  $W_{-1} : A \rightarrow C$ , on  $C = \{x \in \mathbb{R}, x \leq -1\}$ .

Aleshores, definim  $\tilde{r} = \left(\frac{r}{a}\right)$ ,  $g(\tilde{r}) = N_{nl} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2\tilde{r}}{n}\right)$ .

En unitats atòmiques ( $a = 1$ ),  $\tilde{r} = r$ .

Definim  $\tilde{Y}_{l,m+}(\theta, \phi) = Y_{l,m}(\theta, \phi) \cos m\phi$ ,  $\tilde{Y}_{l,m-}(\theta, \phi) = Y_{l,m}(\theta, \phi) \sin m\phi$ .

$$\tilde{d}_{n,l,m+}(\tilde{r}, \theta, \phi) = N_+ \left(\frac{2\tilde{r}}{n}\right)^l e^{-\tilde{r}/n} g(\tilde{r}) \tilde{Y}_{l,m+}(\theta, \phi). \quad (6.4)$$

Per poder aplicar la funció  $W$  de Lambert és útil considerar el cas  $l = n - 1$ , en aquest cas  $g(\tilde{r}) = N_{nl}$  i podem definir la constant  $G_{\tilde{r}} = N_+ N_{nl}$ .

Aleshores, per a un valor de densitat  $d$ , es té

$$\begin{aligned} d &= |\tilde{d}_{n,n-1,m+}(\rho, \theta, \phi)| = G_\rho \left(\frac{2\rho}{n}\right)^{n-1} e^{-\rho/n} |\tilde{Y}_{n-1,m+}(\theta, \phi)| \Rightarrow \\ &\Rightarrow \left(\frac{-1}{2(n-1)}\right) \left(\frac{d}{G_\rho |\tilde{Y}(\theta, \phi)|}\right)^{\frac{1}{n-1}} = \left(\frac{-\rho}{n(n-1)}\right) e^{-\rho/n(n-1)} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \rho(\theta, \phi) = -n(n-1)W \left(\frac{-1}{2(n-1)} \left(\frac{d}{G_\rho |\tilde{Y}(\theta, \phi)|}\right)^{\frac{1}{n-1}}\right). \end{aligned} \quad (6.5)$$

Un element a tenir en consideració és el límit per als angles  $\theta, \phi$ .

S'ha de comprovar quins valors dels angles compleixen

$$\frac{-1}{2(n-1)} \left(\frac{d}{G_\rho |\tilde{Y}(\theta, \phi)|}\right)^{\frac{1}{n-1}} \geq -\frac{1}{e} \Rightarrow \left(\frac{e}{2(n-1)}\right)^{n-1} \frac{d}{G_\rho} \leq |\tilde{Y}(\theta, \phi)|. \quad (6.6)$$

La forma estàndard de procedir serà imposar  $\cos m\phi = 1$  o  $\sin m\phi = 1$ , trobar els límits per a  $\theta$  i després trobar els límits de l'angle  $\phi$  per a cada valor de  $\theta$ . Alternativament, s'hauria d'utilitzar càlcul numèric per a trobar aquests límits.

**Notació 2.** Els sufixos utilitzats a la literatura fan referència a l'expressió en coordenades cartesianes  $(x, y, z)$  que adopta l'harmònic esfèric  $\tilde{Y}_{l,m}$ , llevat constants i excloent la coordenada radial de la qual no en depèn.

**Exemple 6.5.** Representem l'orbital  $\psi_{3,2,2+}$  també anomenat a la literatura  $3d_{x^2-y^2}$ . En aquest cas

$$\tilde{Y}_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi . \quad (6.7)$$

Per tant,

$$\tilde{r}(\theta, \phi) = -6W \left( \frac{-1}{4} \left( \frac{4d}{G_\rho \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta |\cos 2\phi|} \right)^{\frac{1}{2}} \right) . \quad (6.8)$$

$$\text{on } G_{\tilde{r}} = N_+ N_{3,2} = \frac{1}{9\sqrt{30}}$$

Pel que fa als límits dels angles  $\theta, \phi$ , considerem  $|\cos 2\phi| = 1$ . Per a l'angle  $\theta$  tenim

$$\left(\frac{e}{4}\right)^2 \frac{d}{G_{\tilde{r}}} \leq \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2 \theta . \quad (6.9)$$

Aleshores,

$$\sin^2 \theta \geq \frac{9e^2}{4} d\sqrt{2\pi} \Rightarrow \arcsin\left(\frac{3e}{2} \sqrt{d\sqrt{2\pi}}\right) \leq \theta \leq \pi - \arcsin\left(\frac{3e}{2} \sqrt{d\sqrt{2\pi}}\right) . \quad (6.10)$$

Per a l'angle  $\phi$  tenim

$$|\cos 2\phi| \geq \frac{9e^2}{4 \sin^2 \theta} d\sqrt{2\pi} ; \quad (6.11)$$

i per tant

$$-\frac{\arccos\left(\frac{9e^2}{4 \sin^2 \theta} d\sqrt{2\pi}\right)}{2} + \frac{n\pi}{2} \leq \phi \leq \frac{\arccos\left(\frac{9e^2}{4 \sin^2 \theta} d\sqrt{2\pi}\right)}{2} + \frac{n\pi}{2} . \quad (6.12)$$

Podem procedir a representar els orbitals reals amb l'ajut del Mathematica.

El Mathematica resulta molt útil per a representar gràficament els orbitals reals de l'àtom d'hidrogen ja que la funció  $W$  de Lambert està definida, essent  $W_0(x) = \text{PowerLog}(x)$  i  $W_{-1}(x) = \text{PowerLog}(-1, x)$ .

Representarem el contorn de l'orbital  $3d_{x^2-y^2}$  al pla  $\theta = \pi/2$ , és a dir, les corbes de densitat constant. S'analitzarà com evolucionen aquestes corbes en el pla. Intuitivament un espera trobar un comportament semblant al vist en les representacions de la secció 4.

Posteriorment, es representaran les isosuperfícies tridimensional dels orbitals reals. En aquest cas s'espera una diferència notable respecte a les representacions prèvies.

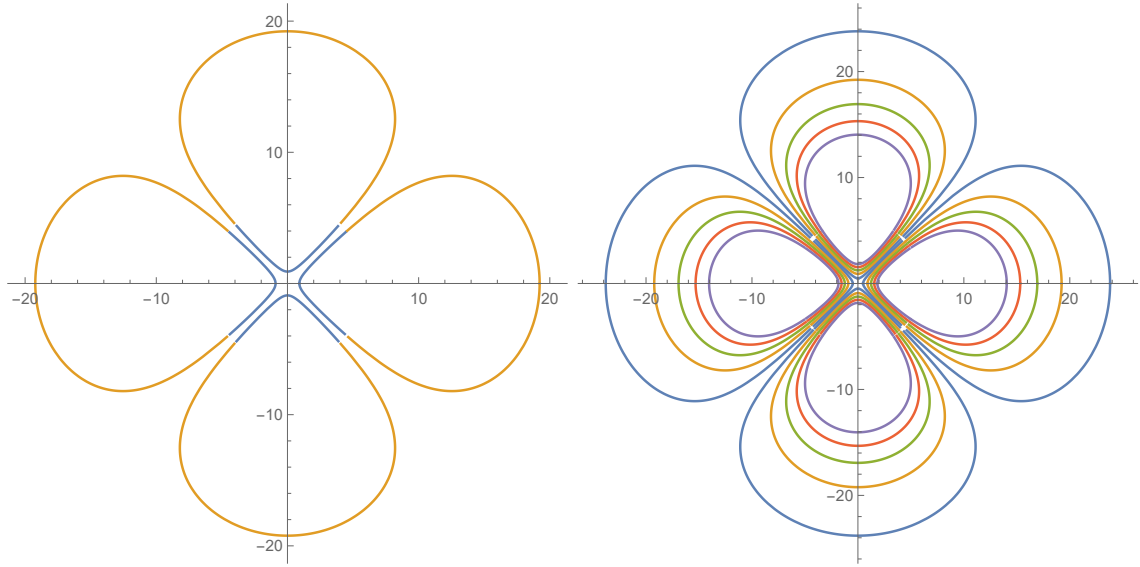


Figura 13: Contorn de l'orbital  $3d_{x^2-y^2}$  al pla  $\theta = \pi/2$  per a  $d = 0.003$  (esquerra), i per a  $d$  variable entre  $0.001 - 0.01$  amb un interval entre contorns de  $0.002$ . (dreta)

**Observació 6.6.** La part del contorn calculada a partir de la branca principal de W (blau) i la part calculada a partir de la branca inferior (groc). A mesura que augmenta la densitat de probabilitat  $d$ , els contorns es fan més petits i s'allunyen lleugerament del 0.

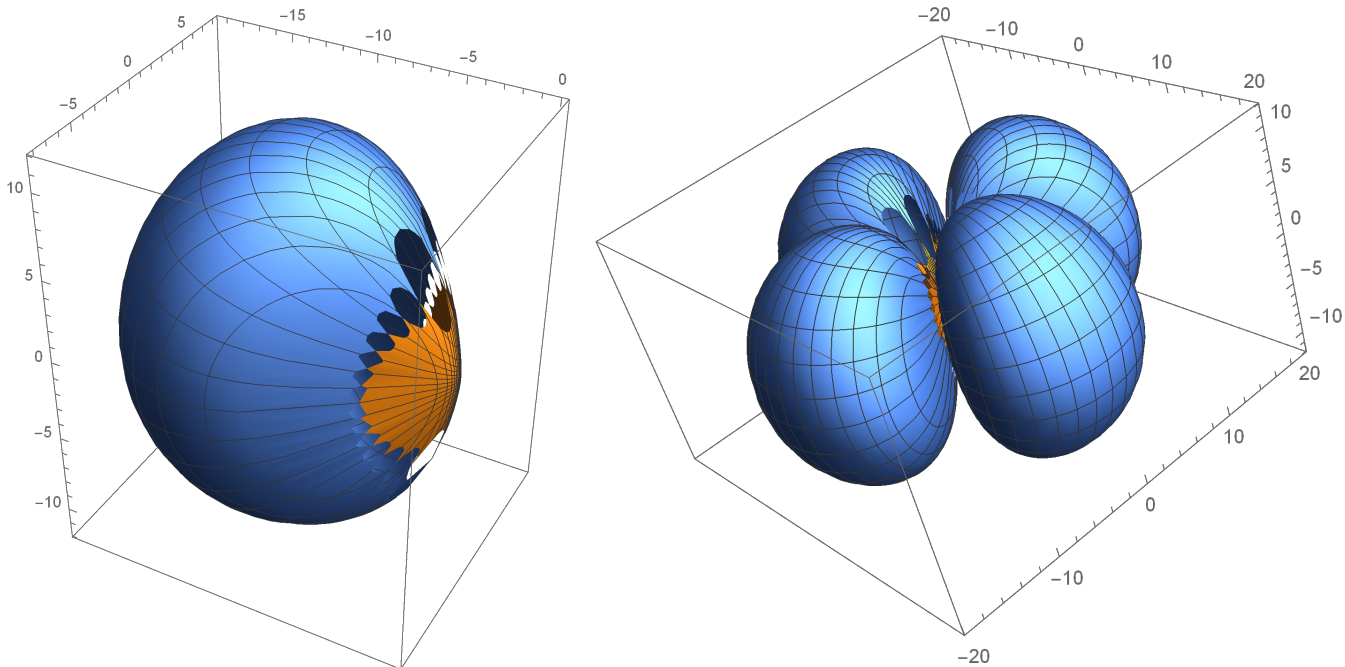


Figura 14: Per a l'orbital  $3d_{x^2-y^2}$  amb  $d = 0.003$ , un lòbul aïllat on veiem clarament la part calculada a partir de la branca principal (taronja) i la part calculada a partir de la branca inferior (blau) (esquerra), i la isosuperfície sencera amb tots els seus lòbuls (dreta)

Gràcies al Mathematica podem representar les isosuperfícies de qualsevol orbital real, no obstant, aquest mètode restringeix l'estudi a treballar cas a cas, fet que seria preferible evitar.

## 6.2 Adaptar el programa previ de C++

Immediatament un té la tentació d'intentar adaptar el programa preexistent de C++ per tal de poder calcular els nous orbitals de forma general. Aquest primer intent sembla no porta a bon port doncs la dependència explícita en l'angle  $\phi$  impedeix reduir el problema a 2D  $(\zeta, \rho)$ , reducció clau en el programa que facilita els càlculs enormement..

A continuació es veu com l'anàlisi més detinguda del problema permet utilitzar el programa previ després d'implantar una sèrie de modificacions.

El càlcul realitzat amb el Mathematica a 6.1 (Figura14) ens permetrà comprovar si la representació amb el programa dels orbitals reals és prou acurada.

Ens situarem en el cas  $\tilde{d}_{n,l,m+}$ , el procediment resulta trivialment estès al cas  $\tilde{d}_{n,l,m-}$ .

Per a cada valor de l'angle  $\phi$ , definim una nova funció de densitat  $\bar{d}_{nlm}$ ,

$$\bar{d}_{nlm} \cos m\phi = \tilde{d}_{nlm}, \quad \bar{d}_{nlm} = d_{nlm} \sqrt{2}. \quad (6.13)$$

La funció  $\bar{d}$  és, a efectes pràctics, equivalent a la funció  $d$ , pot ser estudiada com s'ha descrit en la secció 3 i presenta els mateixos cons nodals, cons modals, esferes nodals i esferes modals que  $d$ .

Pel que fa a la funció  $\tilde{d}$ , aquesta presenta uns nous zeros i màxims relatius corresponents al comportament de la funció  $\cos m\phi$ . Així doncs, es poden definir:

- Uns nous plans modals, corresponents als angles per als quals  $\cos m\phi$  és màxim,  $\phi = \frac{w\pi}{m}$ ,  $w = 0, \dots, 2m - 1$ .
- Uns nous plans nodals, corresponents als angles per als quals  $\cos m\phi$  s'anul·la,  $\phi = \frac{(2w+1)\pi}{2m}$ ,  $w = 0, \dots, 2m - 1$ .

Aleshores, el valor màxim de la densitat  $\tilde{d}$  que s'assoleix en la intersecció dels nous plans modals amb el cons modals i esferes modals de  $d$  és  $\tilde{d}_{max} = \sqrt{2}d_{max}$ .

Per tal de fer més clares quines són les isosuperfícies que s'estan intentant representar gràficament, definim

- El recinte esfèric  $S_k$  com l'espai comprès entre dues esferes nodals de radis  $\vec{\sigma}_k$ ,  $\vec{\sigma}_{k+1}$ , on es considerarà  $\vec{\sigma}_0 = 0$  i  $\vec{\sigma}_{\beta+1} = \infty$ . Aleshores, per a una terna de nombres quàntics  $(n, l, m)$  es tenen  $\beta + 1$  recintes esfèrics.

- El recinte cònic  $C_i$  com l'espai comprès entre dos cons nodals de pendents  $\lambda_i, \lambda_{i+1}$ . Donada una terna de nombres quàntics  $(n, l, m)$  es tenen  $l - m + 1$  recintes cònics.
- El recinte toroidal  $T_{ik}$  com la intersecció entre el recinte esfèric  $S_k$  i el recinte cònic  $C_i$ , per tant  $T_{ik} = C_i \cap S_k$ .
- El recinte dièdric  $D_w$  com l'espai comprès entre dos plans nodals  $P_w, P_{w+1}$ . El recinte  $D_{2m-1}$  correspon a l'espai entre  $P_{2m-1}$  i  $P_0$ . El pla nodal  $P_w$  és el pla definit per l'angle  $\phi_w = w\pi/m$ . Donada una terna  $(n, l, m)$  es tenen  $2m$  recintes dièdrics.
- Els blocs toroidals  $B_{ikw}$  com la intersecció entre el recinte toroidal  $T_{ik}$  i el recintedièdric  $D_w$ .

En la frontera de tots els elements definits anteriorment se satisfà que la funció de densitat és nul·la.

Cada recinte toroidal  $T_{ik}$  està foliat per les components connexes de les isosuperfícies de densitat constant  $d$  dels orbitals amb simetria cilíndrica estudiats anteriorment.

Ara, cada recinte toroidal  $T_{ik}$  està, a més a més, seccionat mitjançant els nous plans nodals formant els blocs toroidals  $B_{ikw}$ . Per tant, cada bloc toroidal  $B_{ikw}$  està foliat, en aquest cas, per les components connexes de les isosuperfícies de densitat constant  $\tilde{d}$  dels orbitals reals de l'àtom d'hidrogen. Cada una d'aquestes components connexes, anomenades lòbuls, la denotem per  $L_{ikw}(\tilde{d})$ .

L'estructura de l'espai és una xarxa 3D indexada  $(i, k, w)$  formada per els blocs toroidals  $B_{ikw}$  on a cada bloc hi ha el lòbul  $L_{ikw}$ . Aprofitant la periodicitat de la funció  $\cos m\phi$ , un cop conegut un lòbul  $L_{ikw}$  aquest es pot reproduir a la resta de blocs  $B_{ik\bar{w}}$  on  $\bar{w}$  pren la resta de valors possibles de l'índex  $w$  en cada cas. A més, també com a conseqüència de la periodicitat del  $\cos m\phi$ , el lòbul  $L_{ikw}$  és simètric respecte al nou pla nodal. Per tant, només calculant mig lòbul  $L_{ikw} \subset B_{ikw} \subset T_{ik}$  per a cada recinte toroidal  $T_{ik}$  s'obté la completa representació de les isosuperfícies de densitat  $\tilde{d}$  de l'orbital. Anomenarem aquest mig lòbul, semi-lòbul primigeni i el localitzarem al bloc  $B_{ik0}$ .

Per tal de reproduir el lòbul  $L_{ikw}$  a la resta de blocs  $B_{ik\bar{w}}$  cal rotar-lo un angle  $\bar{\phi}_w = w\pi/m$ .

Un lòbul està foliat per corbes de densitat constant  $\tilde{d}$ . Donat un valor de l'angle  $\phi = \phi_0$  o, equivalentment, donat un pla de l'espai que inclou l'eix  $z$ , les corbes de densitat constant  $\tilde{d}$  al pla definit per  $\phi_0$  es corresponen a les corbes de densitat constant  $\bar{d}_0$ , on  $\bar{d}_0 = \frac{\tilde{d}}{\cos m\phi_0}$ . Aquestes corbes existiran, sempre i quan  $\bar{d}_0 \leq \bar{d}_{max}$ .

Definim l'angle  $\phi$  màxim

$$\phi_{max} := \frac{1}{m} \arccos \left( \frac{\tilde{d}}{\bar{d}_{max}} \right). \quad (6.14)$$

L'angle màxim determina els límits del lòbul  $L_{ikw}$  dins del bloc  $B_{ikw}$ .

Per tant, el lòbul  $L_{ikw} \subset B_{ikw}$ , per a un cert valor de l'índex  $w$ , està comprès entre els angles  $\phi \in \left[-\phi_{max} + \frac{w\pi}{m}, \phi_{max} + \frac{w\pi}{m}\right]$ .

El procediment a seguir per a calcular el semi-lòbul primigeni es detalla a continuació.

Primer es comprova que la densitat buscada  $\tilde{d}$  satisfà  $\tilde{d} \leq \tilde{d}_{max}$  en el recinte toroidal  $T_{ik}$ . Altrament, no hi ha cap corba de densitat constant  $\tilde{d}$  en el recinte toroidal  $T_{ik}$ .

Aleshores, per representar el semi-lòbul primigeni  $L_{ik0}$  es secciona el bloc  $B_{ik0}$  en  $J$  plans que comprenen entre  $\phi = 0$  i  $\phi = \phi_{max}$ . De tal manera que el pla  $j$ -èsim presenta un angle  $\phi_j = \frac{\phi_{max}}{J}j$ .

Definim  $J = \lceil \frac{\phi_{max}}{0.02} \rceil$ , on el pas entre plans de 0.02 ha estat escollit, a base de prova i error, per tal d'obtenir una representació prou fina sense que els càlculs triguin un temps excessiu.

En cada pla, es calculen les corbes de densitat constant  $\bar{d}_j = \frac{\tilde{d}}{\cos m\phi_j}$ .

Finalment s'uneixen les corbes calculades i s'obté el semi-lòbul primigeni corresponent.

Per poder unir les corbes calculades és important que totes tinguin la mateixa quantitat de punts  $Q$ . La forma de procedir serà guardar-se el nombre de punts  $Q$  de la primera corba calculada ( $\phi = 0$ ), i adaptar el pas de les noves corbes per tal d'obtenir  $Q$  punts per a cada una.

**Observació 6.7.** La darrera corba es correspon a un únic punt, ja que quan  $j = J$  estem buscant punts tals que  $\tilde{d} = \tilde{d}_{max}$ . Aquest problema el solucionem repetint el mateix punt  $Q$  vegades.

**Exemple 6.8.** Per a un orbital  $5f_{x^2-y^2}$ , definit per a l'estat  $\psi_{5,3,2+}$ , es té

- $\beta = n - l - 1 = 1$ , per tant, hi ha 2 recintes esfèrics  $S_k$ ,  $k = 0, 1$ ;
- $l - m + 1 = 2$ , per tant, hi ha 2 recintes cònics  $C_i$ ,  $i = 0, 1$ ;
- $m = 2$ , per tant, hi ha 4 recintes dièdrics  $D_w$ ,  $w = 0, 1, 2, 3$ ;

El nombre de blocs  $B_{ikw}$  satisfà  $\#B_{ikw} = \#C_i \#S_k \#D_w = 16$ . És a dir, les isosuperfícies tindran un màxim de 16 lòbuls. A més,  $\#T_{ik} = \#C_i \#S_k = 4$ . Per tant, necessitarem 4 semi-lòbuls primigènis per tal de calcular tots els lòbuls que conformen l'orbital.

## 6.3 Noves Visualitzacions

En aquesta secció es presenten les noves visualitzacions que es poden obtenir dels orbitals reals  $\psi_{nlm+}$  amb el nou programa de software. Com es pot veure, la resta de funcionalitats del programa s'han deixat igual de tal manera que es poden realitzar

totes les visualitzacions anteriorment descrites a la secció 4 per als orbitals amb simetria cilíndrica.

En aquest cas, el botó compute no només calcula les corbes de densitat constant  $d$  al pla  $(\zeta, \rho)$  sinó que a més calcula les corbes necessaries per formar els semi-lòbuls primigenis.

Donat que els càlculs són força més costosos s'han implementat dos canvis, el primer, ha estat obligar al programa a desclicar el botó compute quan canbiem el valor de la densitat o dels nombres quàntics  $(n, l, m)$ , seguint el consell donat a l'observació 4.2. El segon canvi és que la consola on es fan els càlculs va informant a l'usuari de la quantitat de plans J en els que ha dividit el bloc  $B_{ikw}$  per a  $w = 0$  a mesura que va calculant els semi-lòbuls primigenis dins de cada recinte toroidal  $T_{ik}$ . Aquest canvi ha estat implementat per tal de donar informació a l'usuari de que aquests càlculs s'estan realitzant i que el programa no s'ha quedat penjat.

## Lobes

En la interfície del programa s'ha afegit el botó lobes, que permet dibuixar els lòbuls corresponents a les isosuperfícies de densitat constant  $d$ . L'estat representat és el  $\psi_{nlm+}$ , on els valors de la terna  $(n, l, m)$  i de la densitat  $d$  es poden modificar a voluntat amb les fletxes superiors.

**Observació 6.9.** Com s'ha comentat en la observació 6.1. el cas  $m = 0$  coincideix amb l'anterior representació. En conseqüència en el programa s'ha suposat  $m > 0$  per al cas dels lobes ja que si es vol obtenir la representació d'aquests orbitals simplement es representen com abans.

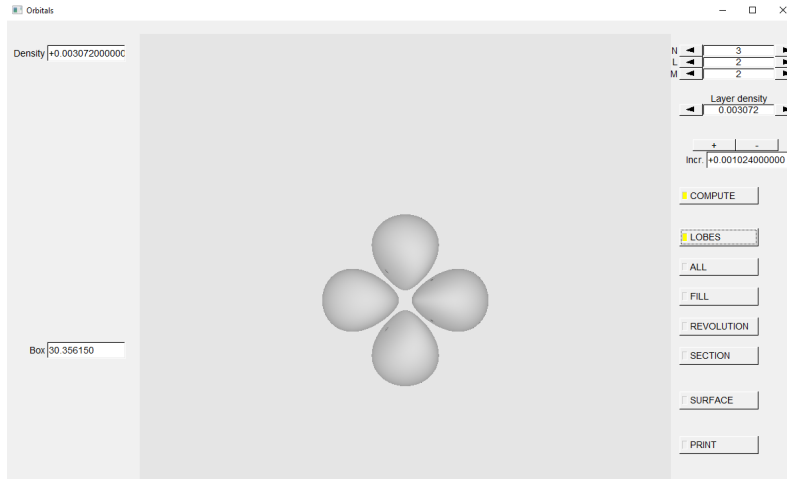


Figura 15: Representació gràfica dels lòbuls de l'estat  $\psi_{322+}(3d_{x^2-y^2})$  corresponents a les isosuperfícies de densitat  $d \simeq 0.003$ .

Es pot veure com aquesta figura es anàlega a la Figura14 obtinguda amb el Mathematica.



S'ha aconseguit, per tant, generalitzar la representació gràfica dels orbitals reals de l'àtom d'hidrogen.

Finalment introduïm unes quantes visualitzacions d'aquests nous orbitals.

Es representa gràficament l'orbital  $\psi_{841+}$ , per comparar-lo amb les representacions donades per aquesta mateixa terna de nombres quàntics que s'han anat fent al llarg del treball (fonamentalment la Figura8)).

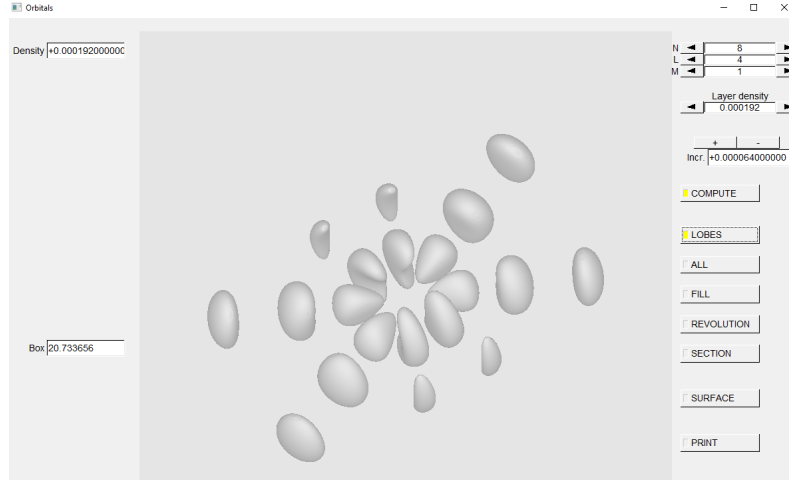


Figura 16: Representació gràfica dels lòbuls de l'estat  $\psi_{841+}(8g_{x^2-y^2})$  corresponents a les isosuperfícies de densitat  $d \simeq 0.000192$ .

Es poden apreciar les esferes nodals i com entre una esfera nodal i un altra hi ha 8 lòbuls, que és el nombre exacte que s'espera trobar.

$$l - m + 1 = 4 = \#C_i, 2m = 2 = \#P_w; \text{ per tant } \#B_{i,0,w} = \#C_i \#P_w = 8.$$

## 7 Conclusions

La representació gràfica dels orbitals reals de l'àtom d'hidrogen és un problema interessant i, a la pràctica força complex, que s'ha abordat amb prou èxit.

Amb l'ajut de la representació més intuitiva, exclouent la dependència en l'angle  $\phi$  i, per tant, dotant-lo de simetria cilíndrica, s'ha realitzat un estudi exhaustiu de la funció de densitat  $d$  que, posteriorment, s'ha pogut estendre al cas més complex dels orbitals reals.

Fem un repàs dels elements presents en el treball.

- S'ha revisat la formulació i el desenvolupament analític necessari per a descriure els estats quàntics dels àtoms d'hidrogen.
- S'ha comentat el programa de software previ i les eines necessàries per al seu funcionament.
- S'ha introduït el concepte de la funció  $W$  de Lambert, que ha permès representar les isosuperfícies de densitat constant d'un orbital concret amb l'ajut del Mathematica.
- S'ha aconseguit generalitzar la representació gràfica dels orbitals de l'àtom d'hidrogen modificant el programa de software previ. Per assolir aquest propòsit s'ha estudiat l'estructura de la xarxa nodal tridimensional (cons, esferes i plans), s'han definit els recintes que defineixen aquestes estructures (cònics  $C_i$ , esfèrics  $S_k$ , toroïdals  $T_{ik}$  i dièdrics  $D_w$ ) i el bloc  $B_{ikw}$  que en resulta de la seva intersecció. Les isosuperfícies de densitat constant que constitueixen una foliació interior dels blocs  $B_{ikw}$  s'anomenen lòbuls. Per tal de representar-los gràficament s'aprofiten les simetries presents en el sistema, de reflexió, amb el pla modal que talla el bloc, i de rotació, al voltant de l'eix  $z$  amb un angle  $w\phi/m$   $w = 1, 2, \dots, 2m - 1$ . Aquestes simetries permeten calcular tots els lòbuls presents en un recinte toroïdal  $T_{ik}$  a partir de mig lòbul del bloc  $B_{ik0}$ . Aquest mig lòbul s'anomena semi-lòbul primigeni. Finalment, per calcular el semi-lòbul primigeni es divideix el bloc  $B_{ik0}$  en  $J$  plans entre els angles  $\phi = 0$  i  $\phi = \phi_{max}$ , conegut a partir de la densitat màxima de la zona  $d_{max}$ , que també és coneguda, gràcies a la intersecció dels plans amb els cons i les esferes modals. Com major és la quantitat de plans  $J$ , major és la resolució. No obstant, el temps que triga el programa en representar-los també creix notablement. Per tant, existeix un compromís entre l'estètica visual i el temps de càlcul. En cada un d'aquests plans es calculen les corbes de densitat constant segons pertoca i s'uneixen per formar el semi-lòbul primigeni corresponent. Cal incidir en el fet que aquestes corbes han de tenir el mateix nombre de punts per tal de poder unir-les. Posteriorment, s'apliquen les simetries esmentades i, un cop s'ha repetit aquest càlcul per a tots els semi-lòbuls primigenis necessaris, obtenim el resultat final.

Encara que s'ha assolit l'objectiu de representar gràficament els orbitals reals

dels àtoms d'hidrogen, hi ha feina restant a fer. A continuació, es llisten algunes de les possibles funcionalitats que es podrien afegir al programa de software actual.

- Poder seccionar els lòbuls per tal de veure'n la coloració interior, tal i com es feia a l'anterior representació amb la funció `section`. Per tant, acolorir, amb una escala de grisos adequada, l'interior dels lòbuls, com a mínim per al pla en el qual es fa el tall, és necessari per implementar aquesta funcionalitat.
- Permetre representar els lòbuls dels orbitals reals amb la funció `sin m phi` i, per tant, preguntar quins lòbuls s'han de calcular per a una terna  $(n, l, m)$  de nombres quàntics, si els corresponents a l'estat  $\psi_{nlm+}$  o  $\psi_{nlm-}$ .
- Permetre canviar el pas entre plans per tal d'obtenir una major o menor resolució a discreció de l'usuari, sense tenir que canviar el codi.

Acabem amb una pregunta.

Es podria estendre el programa de software per tal de representar gràficament els orbitals d'àtoms amb més d'un electró?

## Referències

- [1] Griffith, D.J.: *Introduction to Quantum Mechanics*, Pearson Prentice Hall 93-100,131-160, 2004.
- [2] Phillips, A.C.: *Introduction to Quantum Mechanics*, Wiley 179-188,2003.
- [3] Rhile, I.J.: Supporting Information for "Visualization of a Large Set of Hydrogen Atomic Orbital Contours Using New and Expanded Sets of Parametrics Equations "10.1021/ed500470q.
- [4] : Open GL Reference pages,  
<https://www.khronos.org/registry/OpenGL-Refpages/gl2.1/xhtml/>
- [5] Bransden B.H.H.,Joachain C.J.:*The Physics of Atoms and Molecules*, 2:53-101, 1983.
- [6] Hairer,E.; Nørsett, S.P. ; Wanner, G. : *Solving Differential Equations I Nonstiff Problems*, second revised edition ,Springer-Verlag,Berlín, 1993.
- [7] Martín , M. :Treball de fi de grau, Millora d'aplicació interactiva de simulació d'orbitals de l'àtom d'hidrogen.